



Etude d'un plasma généré lors d'un traitement de surface métallique par ablation laser dans l'air : caractérisations du rayonnement et des nanoparticules induits

Marie Girault

► To cite this version:

Marie Girault. Etude d'un plasma généré lors d'un traitement de surface métallique par ablation laser dans l'air : caractérisations du rayonnement et des nanoparticules induits. Physique [physics]. Université de Bourgogne, 2015. Français. NNT : 2015DIJOS028 . tel-01250663

HAL Id: tel-01250663

<https://theses.hal.science/tel-01250663>

Submitted on 5 Jan 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE DE BOURGOGNE

UFR Sciences et Techniques – Ecole doctorale Carnot – Pasteur

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) – UMR 6303 – CNRS

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Bourgogne

Discipline : Physique

Par

Marie GIRAULT

Le 11 juin 2015

**Etude d'un Plasma généré lors d'un Traitement de Surface
Métallique par Ablation Laser dans l'Air :
Caractérisations du Rayonnement et des Nanoparticules Induits**

Directeur de thèse : Jean-Marie JOUVARD

Co-encadrant : Luc LAVISSE

James Brian MITCHELL	Professeur à l'Université de Rennes 1	Rapporteur
Jin YU	Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1	Rapporteur
Carmen MARCO DE LUCAS	Professeur à l'Université de Bourgogne	Examineur
François-Xavier OUF	Ingénieur – Chercheur IRSN Saclay	Examineur
Jean-Baptiste SIRVEN	Ingénieur de recherche CEA Saclay	Examineur
Jean-Marie JOUVARD	Professeur à l'Université de Bourgogne	Directeur de thèse
Luc LAVISSE	Maître de Conférences à l'Université de Bourgogne (HDR)	Co-encadrant

A mes parents,

C'est-à-dire à Maman et au Vieux !

« Je t'aimais, je t'aime et je t'aimerai... »

Francis Cabrel

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisées au sein de l'équipe Laser et Traitements des matériaux (LTm) du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) située à l'Institut Universitaire de Technologie (IUT) de Chalon-sur-Saône. Au cours de ces quatre années, j'ai eu l'opportunité de rencontrer des personnes envers lesquelles je voudrais exprimer ma profonde gratitude et ma reconnaissance pour leur soutien.

Je souhaite tout d'abord adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du jury. Je remercie sincèrement Madame Carmen Marco de Lucas, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury. J'adresse également ma reconnaissance à Monsieur Brian Mitchell et Monsieur Jin Yu, d'avoir bien voulu accepter de rapporter ma thèse. Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur François-Xavier Ouf et à Monsieur Jean-Baptiste Sirven pour avoir accepté d'être membres de ce jury et de juger mes travaux.

J'exprime également ma reconnaissance éternelle à mes deux encadrants, Jean-Marie Jouvard, le physicien et Luc Lavis, le chimiste. La fusion de vos connaissances et de vos expériences ont fait de ces quatre années de thèse un moment exceptionnel. Au cours de cette thèse, vous êtes devenus plus que des encadrants. A mes deux Papas de thèse, je voudrais dire le plus affectueux et chaleureux des mercis : ainsi Jean-Marie je TE remercie et Luc je TE remercie !

Je tiens à remercier chaleureusement Madame Simone Matteï et Monsieur Pierre Sallamand, responsables de l'équipe LTm, pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe de recherche, ainsi que tous les membres de l'équipe pour leurs conseils avisés et pertinents. L'ambiance sympathique et amicale a contribué à l'avancement de ces travaux.

Je tiens à remercier une nouvelle fois Carmen Marco de Lucas et Valérie Potin de l'équipe Surfaces et Interfaces d'Oxydes Métalliques (SIOM) de l'ICB pour les caractérisations des nanoparticules. Je remercie encore François-Xavier Ouf pour nous avoir prêté le dispositif de caractérisation de particules en vol, sans lequel il n'aurait pas été possible de réaliser une partie des expériences présentées dans ce manuscrit. Enfin, je remercie Brian Mitchell pour l'exploitation des données obtenues sur la ligne Swing du Synchrotron Soleil.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues de l'IUT de Chalon-sur-Saône. Je remercie Anita Chalmeau, Martine Bois-Bernier, responsables administratives, et Pascal Mauny, directeur de l'IUT, pour m'avoir accueilli au sein de leur établissement et d'avoir fait en sorte que mes travaux de thèse puissent être menés dans les meilleures conditions.

Merci à tous mes collègues du département Génie Industriel et Maintenance (GIM) pour leur accueil viril mais chaleureux. Je n'oublierai jamais les discussions diverses et variées autour d'un café, qui furent malgré tout très enrichissantes.

Je remercie particulièrement Jean-Paul Girard qui a su répondre à tous mes S.O.S. techniques avec professionnalisme, bienveillance et sympathie. Je n'oublie pas non plus tous les cafés du matin où j'ai pu rire, « gueuler », pleurer et surtout décompresser tout au long de ces quatre années.

Je tiens à remercier Annick Jault pour m'avoir aidé dans un bon nombre de corvées administratives, ce qui m'a soulagé et permis de rester concentrer sur mes travaux et en particulier lors des étapes de rédaction et de soutenance.

Merci à Saïd Hadj-Kaddour pour son aide dans l'élaboration de la chambre d'expérimentation utilisée au synchrotron Soleil.

Je remercie aussi tous les collègues du département Science et Génie des Matériaux (SGM) pour leur accueil au sein de leur équipe pédagogique. Je les remercie pour tous leurs conseils avisés, et d'avoir fait de ces premières années dans l'enseignement supérieur, une expérience enrichissante. Merci pour les fous rires en salle café et pour leur soutien dans la dernière ligne droite.

Mes remerciements vont également aux « dames de l'administration », en particulier Delphine et Marie-Claude pour leur soutien amical et maternel au cours de ces quatre années.

Merci aussi à tous les doctorants que j'ai pu croiser au laboratoire ou en congrès. Le partage de nos expériences est une étape nécessaire à la réussite d'une thèse. Je remercie en particulier Franck Torrent, Abdoulahad Thiam, Adrian Palade, Issam Bendaoud et Iulia Tkachenko.

Je voudrais également adresser mes remerciements aux étudiants de première année de SGM, promotion 2014....Mes Bébés Chats. Merci d'avoir accepté mes fous rires, mes extravagances et mes maladresses en cours. Merci pour vos petits messages de soutien au cours de cette année. Qu'est-ce que je suis contente de ne plus vous entendre dire : «Maaaadame ! C'est quand votre soutenance ? ». Vous avez été des anges tout au long de cette année et m'avez donné l'énergie qui me manquait quand j'enchainai les nuits courtes, voire blanches, lors de la dernière ligne droite de l'étape de rédaction du manuscrit. Votre enthousiasme lors des différents enseignements m'a convaincu que j'avais choisi la bonne orientation. Un tendre merci à Belal, Gaspard, Guillaume, Loïc, Marc, Maxime et Prudence. Ne vous inquiétez pas je vais bien prendre soin de vos bébés chats. Nos repas au RU vont me manquer... Maman Chat sera toujours là pour vous... les Gars !

Un énorme merci à tous mes amis. Leur soutien m'a permis de mener à bien cette thèse. Merci en particulier à Isabelle, Romain et Sonia. Isabelle, cette expérience met une fois de plus en évidence le lien indéfectible qui nous uni depuis ce mois de février 1994 où tu es venu sonner à ma porte, et où tu as demandé à mes parents : « Votre fille, elle peut sortir pour venir jouer avec nous !? ». Heureusement que mes parents ont répondu positivement à cette invitation des plus engageante. S'en ai suivi plus de 20 ans d'amitié fidèle. Tu resteras pour l'éternité mon Isabelle, pas Isa, ni la Mauroy, ni la Zabou, ni la Zabelle, ni la Zaza, mais mon Isabelle. Romain, mon cher binôme de TP. Nous allons enfin pouvoir partager nos expériences d'enseignement et refaire le monde. Sonia, mon cher larron, le plus fidèle, sors le gaufrier et le pot de Nutella, j'arrive...

Ces remerciements ne peuvent s'achever sans une tendre pensée pour mes parents. Ces travaux de thèse n'auraient pu s'achever sans leurs encouragements et leur indéfectible soutien. Je les remercie de m'avoir soutenu dans tous mes projets, même si parfois, ceux-ci partent un peu dans tous les sens. Je remercie également l'ensemble de ma famille.

Enfin, je remercie mon Bessem pour son soutien jour après jour tout au long de ces quatre années. Merci d'avoir accepté de mettre notre vie entre parenthèse ces derniers mois. Merci d'avoir pris soin de moi et de t'être réveillé les nuits précédant la soutenance pour me faire répéter. Je pense que l'on sort grandi tous les deux de cette expérience. Nous sommes prêts à affronter l'avenir ensemble et à mener à bien l'ensemble de nos projets.

Résumé

L'interaction d'un faisceau laser de courte durée d'impulsion sur des matériaux tels que l'aluminium, le fer ou le titane est caractérisée par la présence d'une plume très énergétique et fortement ionisée (plasma). L'objectif de cette étude est de comprendre les mécanismes mis en jeu dans le plasma, créé lors de l'interaction laser-cible, qui conduisent à la formation de nanoparticules.

Nous souhaitons étudier de façon générale la dynamique d'expansion dans l'air de la plume formée par un laser Nd :YAG déclenché de courte durée d'impulsion pour préciser les conditions de formation de ces particules et leurs caractéristiques morphologiques et structurales. Ainsi, ce travail se décompose en deux parties.

Dans une première partie, nous présentons la caractérisation expérimentale de l'expansion de la plume dans l'air. Le rayonnement induit par le plasma permet d'extraire ses caractéristiques. Deux méthodes complémentaires ont été utilisées : la spectrométrie qui permet de faire une analyse physique du plasma et l'imagerie spectrale qui permet une analyse morphologique.

La seconde partie est consacrée à la caractérisation des particules formées dans les mêmes conditions opératoires. Dans le but d'analyser les particules le plus proche de leur milieu de formation, une analyse « en vol » de la distribution en taille des particules est mise en œuvre par granulométrie EEPs. Cette expérience est préparatoire à une analyse par diffusion des rayons X aux petits angles (S.A.X.S.) sous atmosphère contrôlée, qui permet d'étudier l'influence de l'oxygène sur la taille et la morphologie des particules formées.

Mots clés : Laser, traitement de surface, plasma, nanoparticules, spectrométrie, imagerie spectrale, granulométrie, S.A.X.S.

Abstract

The interaction of a laser beam of short pulse duration with metallic materials such as aluminum, iron or titanium is characterized by the presence of a high energy and strongly ionized plume (plasma). The aim of this study is to understand the mechanisms involved in plasma, created when laser-target interaction, which lead to the formation of nanoparticles.

We would generally consider the dynamic expansion in the air of the plasma plume formed with a nanosecond Nd:YAG laser to specify the conditions of formation of these particles and their morphological and structural characteristics. Thus, this work is divided onto two parts.

In the first part, we present the experimental characterization of the expansion of the plume in the air. The radiation induced by plasma allows to extracting the plasma characteristics. Two complementary methods were used: atomic spectrometry which allows to doing a physical analysis of plasma and spectral fast imagery to obtain a morphological analysis.

The second part is devoted to the characterization of particles formed in the same operating conditions. In order to analyzing the particles as close to their formation environment, an analysis “in flight” of particle size distribution is implemented by EEPs granulometry. This experiment is preparatory at an analysis by in-situ Small-Angle X-ray Scattering (S.A.X.S.) under a controlled atmosphere, which allows to studying the influence of oxygen on the size and the morphology of the particles.

Keywords : Laser, surface treatment, plasma, nanoparticles, spectrometry, spectral imagery, granulometry, S.A.X.S.

INTRODUCTION	17
CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE : TRAITEMENT DE SURFACE PAR LASER.....	21
I - INTRODUCTION	22
II - INTERACTION D'UNE IMPULSION LASER AVEC UNE SURFACE METALLIQUE DANS L'AIR : PHENOMENOLOGIE DU PROCESSUS.....	24
II - 1 - INTERACTION LASER-CIBLE METALLIQUE	24
II - 2 - EXPANSION DU PLASMA ET INTERACTION LASER-PLASMA.....	26
II - 3 - INSERTION D'ELEMENTS LEGERS EN SURFACE DE LA CIBLE.....	29
II - 4 - FORMATION DES NANOPARTICULES.....	30
III - EUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PHENOMENES LIES AU TRAITEMENT DE SURFACE	32
III - 1 - ETUDE DYNAMIQUE ET CARACTERISATION PHYSIQUE DE L'EXPANSION DE LA PLUME	32
III - 1- 1 Dynamique du plasma en fonction de l'irradiance et du substrat	32
III - 2- 1 Dynamique du plasma en fonction du gaz environnant.....	33
III - 3- 1 Détermination des paramètres physiques de la plume plasma	35
III - 2 - ETUDE DE L'INSERTION DES ELEMENTS LEGERS EN SURFACE DE LA CIBLE.....	36
III - 3 - CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES NANOPARTICULES FORMEES DANS LE PLASMA EN EXPANSION.....	36
IV - CONTEXTE ET OBJECTIFS DE LA THESE	39
CHAPITRE 2 : ANALYSE LOCALE DU PLASMA FORME PAR IRRADIATION LASER D'UNE PLAQUE DE TITANE : CARACTERISATION DES PARAMETRES PHYSIQUES PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION	45
I - PRESENTATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL	46
I - 1 - SOURCE LASER : GENERATEUR DE PLASMA	48
I - 2 - CIBLE METALLIQUE : CHOIX DU TITANE.....	48
I - 3 - SYSTEME OPTIQUE DE COLLECTE DU RAYONNEMENT DU PLASMA.....	49
I - 4 - MONOCHROMATEUR : RESEAU DE DISPERSION.....	51
I - 5 - CAMERA ICCD : DETECTEUR	51
I - 6 - LIGNE A RETARD : SYNCHRONISATION.....	52
II - ACQUISITION DES SPECTRES	53
II - 1 - CHOIX DES RAIES POUR LES CALCULS.....	54
II - 2 - CONDITIONS D'ACQUISITION	55
II - 2 - 1. <i>Choix des délais</i>	55
II - 2 - 2. <i>Choix des zones sondées</i>	57
II - 3 - PROCEDURE D'ACQUISITION DES SPECTRES	57
III - TRAITEMENT DES SPECTRES BRUTS	58
III - 1 - PRE-TRAITEMENT DES SPECTRES : ETALONNAGE EN LONGUEUR D'ONDE ET CALIBRATION EN INTENSITE	58

III - 2 -	PROFIL DE RAIES ET REDUCTION DES DONNEES.....	61
III - 2 - 1.	<i>Conditions d'analyses d'un spectre.....</i>	61
III - 2 - 2.	<i>Intensité d'une raie.....</i>	62
III - 2 - 3.	<i>Profil de raies.....</i>	64
III - 2 - 4.	<i>Augmentation de la précision.....</i>	69
IV -	RESULTATS EXPERIMENTAUX ET ANALYSES DE LA SPECTROSCOPIE D'EMISSION	71
IV - 1 -	RESULTATS ET INTERPRETATION DES ANALYSES	71
IV - 2 -	INFLUENCE DE L'IRRADIANCE SUR LA TEMPERATURE ET DENSITE ELECTRONIQUE DU PLASMA	77
IV - 3 -	PROFIL EN HAUTEUR DE LA TEMPERATURE ET DE LA DENSITE ELECTRONIQUE DU PLASMA	79
V -	CONCLUSION.....	83
CHAPITRE 3 : ANALYSE GLOBALE DE LA PLUME FORMEE PAR IRRADIATION LASER D'UNE PLAQUE DE TITANE :		
SUIVI DYNAMIQUE PAR IMAGERIE SPECTRALE.....		85
I -	CONFIGURATION DU SYSTEME EXPERIMENTAL	86
I - 1 -	SOURCE LASER.....	87
I - 2 -	CAMERA ICCD : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU DETECTEUR.....	88
I - 3 -	SYSTEME DE COLLECTE DE L'INFORMATION	89
I - 4 -	SYNCHRONISATION DU SIGNAL.....	90
II -	PROCEDURE D'ACQUISITION ET TRAITEMENT DES IMAGES	91
II - 1 -	CHOIX DES FILTRES INTERFERENTIELS	91
II - 2 -	VALIDATION DU CHOIX DES FILTRES INTERFERENTIELS.....	93
II - 1 -	CHOIX DES DELAIS ET ENREGISTREMENTS DES SERIES D'IMAGES.....	96
II - 2 -	TRAITEMENT ET EXPLOITATION DES SERIES D'IMAGES.....	98
III -	PRESENTATION ET ANALYSES DES RESULTATS DE L'IMAGERIE SPECTRALE	99
III - 1 -	STRUCTURE DE LA PLUME PLASMA	99
III - 2 -	COMPARAISONS AVEC LES DONNEES OBTENUES EN SPECTROSCOPIE.....	104
III - 3 -	COMPARAISON AVEC DES ANALYSES SPECTROSCOPIQUES EN CONDITION LIBS : DETECTION DE BANDES MOLECULAIRES 111	
III - 4 -	BILAN INTERMEDIAIRE DES RESULTATS OBTENUS AVEC LE LASER BRILLIANT B	112
IV -	APPLICATIONS AUX LASERS INDUSTRIELS.....	113
IV - 1 -	DISPOSITIF EXPERIMENTAL	114
IV - 2 -	ANALYSES DES RESULTATS ET COMPARAISON AVEC LA SPECTROSCOPIE	115
V -	CONCLUSION.....	120

CHAPITRE 4 : PERTINENCE D'UNE ANALYSE PAR S.A.X.S. DES PARTICULES FORMEES DANS LA PLUME PLASMA

.....	125
I - DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES PAR UNE PARTICULE FINE	127
I - 1 - PRINCIPE DE LA DIFFUSION DES RAYONS X	127
I - 2 - FAISABILITE D'UNE EXPERIENCE S.A.X.S. SUR UN PLASMA LASER : DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL	129
I - 3 - PRINCIPE DE L'EXPLOITATION DES COURBES DE DIFFUSION OBTENUES PAR S.A.X.S.	132
II - RESULTATS OBTENUS PAR S.A.X.S. SUR LES SUBSTRATS METALLIQUES	136
II - 1 - CAS DES METAUX DE TRANSITION	136
II - 1 - 1. Cas du titane : cible modèle.....	136
II - 1 - 2. Autre métal de transition courant, le fer.....	137
II - 2 - CAS DE L'ALUMINIUM : CARACTERE METALLIQUE MARQUE	138
II - 3 - PREMIER BILAN SUR LA FAISABILITE D'UNE EXPERIENCE S.A.X.S.....	139
III - CORRELATIONS ENTRE ANALYSES IN-SITU ET EX-SITU	142
III - 1 - CHOIX DES METHODES DE CARACTERISATION ET OBTENTION DES DEPOTS DE PARTICULES	143
III - 2 - RESULTATS DES ANALYSES PAR ELEMENTS.....	146
III - 2 - 1. Cas des métaux de transition	146
III - 2 - 2. Cas de l'aluminium.....	156
III - 3 - BILAN DES ANALYSES IN-SITU ET EX-SITU	159
IV - UNE NOUVELLE EXPERIENCE A SOLEIL : DANS QUEL BUT ?	161

CHAPITRE 5 : CARACTERISATIONS « EN VOL » DES PARTICULES EMISES PAR IRRADIATION LASER DE SURFACES METALLIQUES..... 165

I - GRANULOMETRIE ET PARTICULES INDUITES PAR TRAITEMENT DE SURFACE PAR LASER.....	166
II - DESCRIPTION DU SYSTEME EXPERIMENTAL	167
II - 1 - CHOIX DES SOURCES LASERS	169
II - 2 - CELLULE D'ABLATION ET FLUX D'AIR PROPRE	170
II - 3 - GRANULOMETRE : COMPTEUR DE PARTICULES	171
II - 4 - CHOIX DU SUBSTRAT.....	174
III - ANALYSE DES DONNEES ET MODE OPERATOIRE RETENU	174
IV - ANALYSES DES CARACTERISATIONS DES PARTICULES EMISES PAR TRAITEMENT DE SURFACE PAR LASER PAR GRANULOMETRIE	177
IV - 1 - INFLUENCE DU SYSTEME DE DILUTION SUR LES RESULTATS DE GRANULOMETRIE	177
IV - 2 - INFLUENCE DE L'IRRADIANCE SUR LES RESULTATS OBTENUS	179
V - CONCLUSION.....	183

CHAPITRE 6 : CARACTERISATIONS « IN-SITU » DES PARTICULES EMISES PAR IRRADIATION LASER	
D'ÉCHANTILLONS METALLIQUES : MISE EN EVIDENCE DE PARTICULES FINES DANS LE PLASMA.....	185
I - POURQUOI UNE NOUVELLE EXPERIENCE A SOLEIL ?.....	186
II - DESCRIPTION DU SYSTEME ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	187
II - 1 - CHAMBRE D'EXPERIMENTATION	188
II - 2 - CHOIX DES ECHANTILLONS.....	189
II - 3 - ATMOSPHERE CONTROLEE : CHOIX DES GAZ.....	190
II - 4 - VISUALISATION DES PARTICULES DANS LE PLASMA : CHOIX DU LASER.....	191
II - 5 - VISUALISATION DES PETITES PARTICULES : FAISCEAU SYNCHROTRON ET DETECTEUR	191
II - 6 - PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	192
III - RESULTATS, ANALYSES ET COMPARAISON AVEC LA MODELISATION	194
III - 1 - EXPLOITATIONS DES COURBES OBTENUES	194
III - 2 - ETUDE DANS L'AIR SYNTHETIQUE EN FONCTION DU SUBSTRAT	196
III - 3 - ETUDE EN FONCTION DU TAUX D'OXYGENE	196
III - 4 - ASPECT THERMODYNAMIQUE DE LA FORMATION DES NANOPARTICULES	199
III - 5 - BILAN DES ANALYSES « IN-SITU » AVEC CONTROLE DE L'ATMOSPHERE	203
III - 5 - 1. <i>Cas des métaux formant des oxydes peu stables</i>	203
III - 5 - 2. <i>Cas des métaux de transition</i>	203
III - 5 - 3. <i>Cas des métaux formant des oxydes très stables</i>	204
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	206
BIBLIOGRAPHIE	213

Introduction

L'équipe Laser et Traitements des matériaux (LTm) du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) travaille principalement sur les applications des lasers de forte puissance pour le traitement de surface et l'assemblage. Les activités sur le site de l'IUT de Chalon-sur-Saône sont centrées sur la thématique de la fonctionnalisation de surface par ablation laser utilisant des sources de type Nd :YAG de courte durée d'impulsion.

L'étude de la formation des nanoparticules générées lors des traitements de surfaces métalliques par irradiation laser s'inscrit directement dans cette thématique. Les traitements par des sources lasers de forte densité de puissance (MW/cm^2 - GW/cm^2) ont pour but de modifier les propriétés de ces surfaces afin de répondre à des caractéristiques précises, telles que la dureté, la résistance à la corrosion, la résistance aux frottements, à l'usure, ... Une telle technique repose sur l'ablation de matière en surface en milieu atmosphérique. Cette création de vapeur améliore les mélanges entre les éléments de la cible (métalliques comme le titane) et les éléments légers présents dans l'atmosphère réactive. Elle améliore l'insertion en surface, de l'oxygène ou de l'azote, contenu dans l'air ambiant. Dans le cas de cibles en titane, cette insertion est à l'origine de leurs colorations suite à la formation de couches d'oxy-nitrides, créant ainsi une modification de leurs propriétés surfaciques. Lors des différents traitements par laser, la présence sur les surfaces d'un dépôt poudreux a pu être observée (Pereira, 2004) (Shupyk, 2009).

Néanmoins, il est apparu aux membres de l'équipe LTm, que le mécanisme de formation de particules peut avoir une importance dans la compréhension des mécanismes d'insertion d'oxygène et d'azote à l'extrême surface lors d'un traitement par laser en atmosphère réactive comme l'air. Lors d'un impact laser, il y a formation d'une plume de vapeur qui au contact de l'air va former des particules plus ou moins oxydées et/ou nitrurées pouvant se redéposer à la surface, puis au cours des impacts suivants réagir et donc intervenir dans les processus d'insertion plus en profondeur dans la cible (Lavis, 2008). De plus, ces particules semblent avoir un intérêt lors d'un processus de frottement (intérêt tribologique) en tant que « troisième corps ». En effet, la poudre déposée sur la surface traitée pourrait au cours du frottement se détacher de la surface et se retrouver dans le contact entre la couche et la surface frottant, jouant ainsi le rôle d'un « troisième corps » (Lucas, 2008) (Torrent, 2013).

Le contexte des travaux sur les nanoparticules provient donc de l'étude de deux aspects fonctionnels des couches formées lors des traitements lasers :

- La coloration des couches formées pour des applications esthétiques, due à la morphologie de surface et à leurs compositions en oxynitrides de titane. Les différentes couches formées sont fonction des paramètres lasers utilisés lors des traitements et par suite des paramètres énergétiques telle que l'irradiance laser, et des paramètres de marquage, tel que le taux de répétition (Lavis, 2002; Torrent, 2013). Il est donc important d'étudier l'influence de la formation de particules, en plus des paramètres expérimentaux, sur la composition des couches.
- Le durcissement des surfaces métalliques, notamment dans le cas du titane, afin de mieux résister à des contraintes de frottements. Ainsi, lors d'essais en frottements, comme le fretting dans des études antérieures (Han, 2006) (Lucas, 2008) (Torrent_bis, 2014), la présence de particules de petites tailles ab-initio peut alors constituer un troisième corps. On peut s'interroger sur le rôle de ces particules sur l'évolution en profondeur du contact entre deux surfaces.

L'interaction d'un faisceau laser de courte durée d'impulsion sur des matériaux tels que l'aluminium, le fer ou le titane est caractérisée par la présence d'une plume très énergétique et fortement ionisée (plasma). L'objectif de cette étude est de comprendre les mécanismes mis en jeu dans le plasma, créé lors de l'interaction laser-cible, qui conduisent à la formation de nanoparticules. Nous souhaitons étudier de façon générale la dynamique d'expansion dans l'air de la plume formée par un laser Nd :YAG déclenché de courte durée d'impulsion pour préciser les conditions de formation de ces particules et leurs caractéristiques morphologiques et structurales.

Les nanoparticules résultent de la condensation de la vapeur métallique dans l'air. C'est pourquoi il est important d'acquérir un maximum d'informations sur l'état du système précédant la formation des nanoparticules, par l'étude de la dynamique du plasma et de ses paramètres physiques.

Ainsi, ce travail se décompose en deux parties. La première partie concerne la caractérisation par des méthodes optiques de l'expansion de la plume plasma induite par traitement laser d'une cible métallique. La seconde partie est consacrée à la caractérisation des particules formées dans les mêmes conditions opératoires.

Ce manuscrit s'articule en six chapitres.

Le premier chapitre permet de présenter le contexte de l'étude par la description des phénomènes physiques mis en jeu au cours d'un traitement de surface par laser. Nous présentons les différents processus générés : de l'interaction laser-matière à l'expansion de la plume dans l'air, qui conduisent à la formation de nanoparticules et l'insertion d'éléments de l'air en surface de la cible.

Ensuite dans une première partie, nous présentons la caractérisation expérimentale de l'expansion de la plume dans l'air. Le rayonnement induit par le plasma permet d'extraire ses caractéristiques. Deux méthodes complémentaires ont été utilisées : la spectrométrie qui permet de faire une analyse physique du plasma et l'imagerie spectrale qui permet une analyse morphologique.

Le deuxième chapitre propose une analyse physique du plasma par une expérience de spectroscopie d'émission à l'aide d'un monochromateur de type Czerny-Turner. Ce chapitre présente la mise en place d'une telle expérience dans le contexte des plasmas lasers : de la mise au point de la chaîne d'acquisition, de traitement et de réduction des données spectroscopiques dans le but de déterminer la température et la densité électronique du plasma. Dans ce chapitre, la caractérisation des paramètres physiques du plasma en fonction du temps est présentée pour des valeurs d'irradiance laser différentes et en différents points du plasma.

Le troisième chapitre présente une analyse dynamique globale de la plume plasma par une expérience d'imagerie spectrale à l'aide d'une caméra CCD intensifiée et de filtres interférentiels à bande étroite. On donne ici la description du matériel utilisé et le principe de l'expérience réalisée, menant à l'acquisition de séries d'images du plasma. L'exploitation de ces images conduit à la définition de la structure du plasma en fonction des paramètres opératoires. Les données obtenues par imagerie sont corrélées à des mesures de spectroscopie d'émission, afin d'interpréter les observations.

Dans une seconde partie, nous nous intéressons à la caractérisation des particules formées dans les conditions opératoires de la première partie. Le but est d'analyser les particules le plus proche possible de leur milieu de formation c'est-à-dire la plume en expansion dans l'air.

Dans ce but, le quatrième chapitre présente une série d'observations réalisées sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL afin d'étudier la formation des particules dans le plasma et de déterminer leur taille in-situ par S.A.X.S. . Une discussion autour de la faisabilité d'une telle analyse dans nos conditions expérimentales sera proposée grâce à une comparaison avec des analyses ex-situ de dépôts de particules réalisés dans les mêmes conditions opératoires. Les analyses ex-situ ont, entre autres, permis de déterminer la nature des particules. La comparaison entre analyses in-situ et ex-situ mènent à deux conclusions. Une analyse par S.A.X.S. est pertinente, si on sait estimer a priori la taille des nanoparticules « en vol ». Les analyses ex-situ ont mis en évidence l'importance de la réactivité de l'air dans le processus de formation des nanoparticules. Ces deux points sont au cœur des deux derniers chapitres de cette thèse.

Le cinquième chapitre présente la mise en place d'une expérience de collecte en vol de nanoparticules afin de connaître leur granulométrie. Des nanoparticules sont formées dans une enceinte parcourue par un flux d'air propre jusqu'à un granulomètre EEPs (Engine Exhaust Particule Sizer), lequel détermine la distribution en taille des nanoparticules formées. On présente alors dans ce chapitre le dispositif expérimental et les résultats obtenus en fonction des paramètres opératoires, telle que l'irradiance laser. On définit alors la gamme de taille de particules à étudier dans une seconde analyse par S.A.X.S. sous atmosphère contrôlée.

Le sixième et dernier chapitre présente une seconde expérience réalisée sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL afin d'étudier la formation des particules dans le plasma et de déterminer leur taille in-situ par S.A.X.S, sous atmosphère contrôlée et pour différents substrats métalliques. On étudie en particulier l'influence de l'oxygène sur la taille et la morphologie des particules formées. L'oxygène contrôle la taille des particules en formant des oxydes qui vont perturber leur croissance.

Chapitre 1 : Contexte de l'étude : Traitement de surface par laser

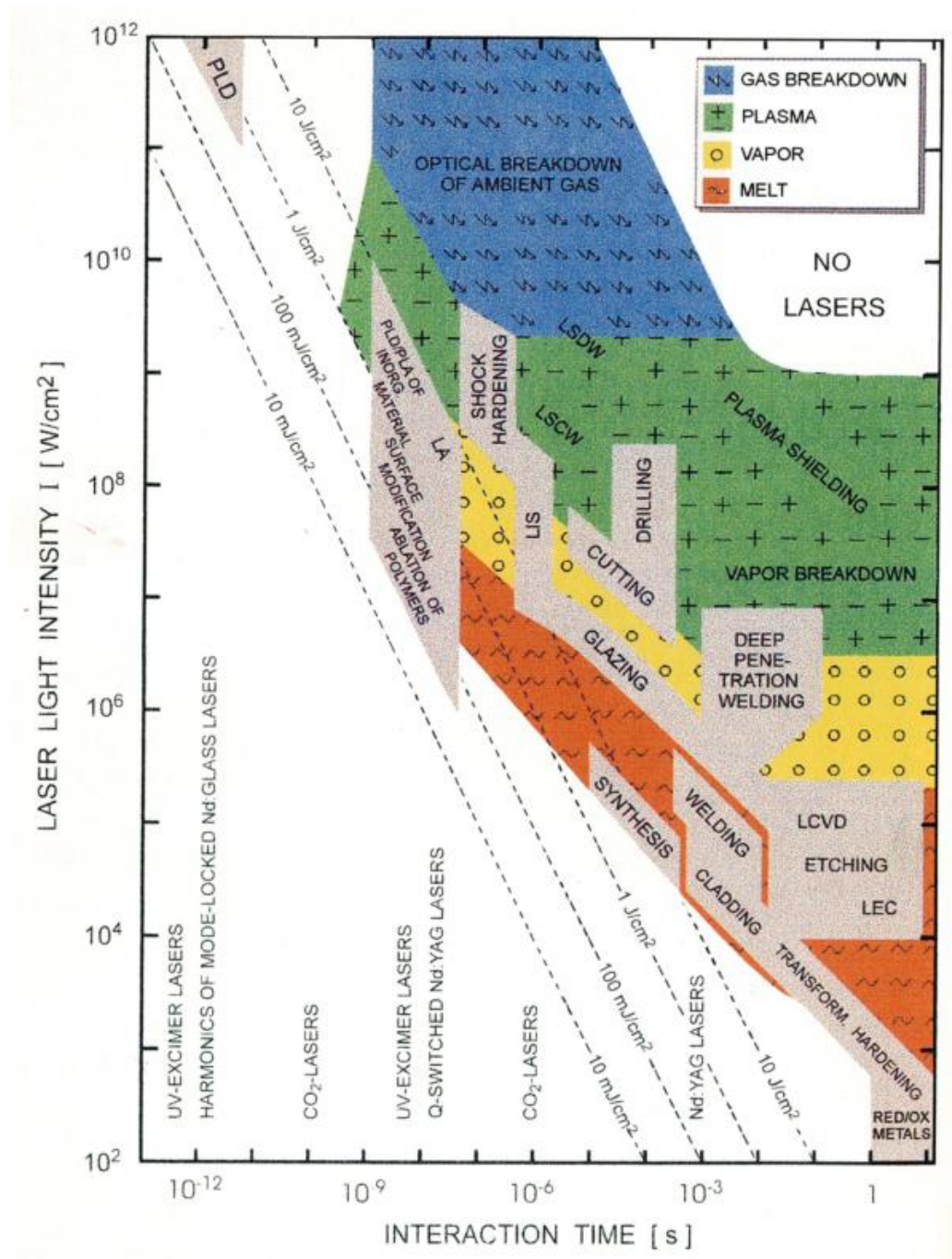
CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE : TRAITEMENT DE SURFACE PAR LASER	21
I - INTRODUCTION.....	22
II - INTERACTION D'UNE IMPULSION LASER AVEC UNE SURFACE METALLIQUE DANS L'AIR : PHENOMENOLOGIE DU PROCESSUS.....	24
II - 1 - INTERACTION LASER-CIBLE METALLIQUE	24
II - 2 - EXPANSION DU PLASMA ET INTERACTION LASER-PLASMA.....	26
II - 3 - INSERTION D'ELEMENTS LEGERS EN SURFACE DE LA CIBLE.....	29
II - 4 - FORMATION DES NANOPARTICULES.....	30
III - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PHENOMENES LIES AU TRAITEMENT DE SURFACE	32
III - 1 - ETUDE DYNAMIQUE ET CARACTERISATION PHYSIQUE DE L'EXPANSION DE LA PLUME	32
III - 1- 1 Dynamique du plasma en fonction de l'irradiance et du substrat	32
III - 2- 1 Dynamique du plasma en fonction du gaz environnant.....	33
III - 3- 1 Détermination des paramètres physiques de la plume plasma	35
III - 2 - ETUDE DE L'INSERTION DES ELEMENTS LEGERS EN SURFACE DE LA CIBLE.....	36
III - 3 - CARACTERISATION DES NANOPARTICULES FORMEES DANS LE PLASMA EN EXPANSION	36
III - CONTEXTE ET OBJECTIFS DE LA THESE	39

Dans ce chapitre, on propose de décrire en détails les différents mécanismes ayant lieu lors d'un traitement de surface par laser : de l'interaction laser – matière jusqu'à la formation de nanoparticules. Puis, on dresse le bilan des études réalisées au sein de l'équipe LTm de Chalon-sur-Saône afin de présenter les objectifs de notre étude. Le but de cette thèse est d'associer la caractérisation de la plume plasma, à la caractérisation des nanoparticules induites.

I - Introduction

Dans l'industrie, le laser est devenu un outil couramment utilisé pour un grand nombre d'applications tels que le soudage, le perçage, le nettoyage, le marquage ou encore le traitement de surface. Le choix du laser utilisé pour ces différents processus dépend des mécanismes d'interaction entre le laser et la matière traitée. Ces mécanismes dépendent des paramètres techniques du laser, telles que la longueur d'onde, la durée d'impulsion et la puissance surfacique fournie par le laser (irradiance). Ils dépendent également des propriétés physico-chimiques du matériau traité, tels que la composition, le coefficient d'absorption ou l'état de surface.

La plupart des applications laser, telles que celles décrites précédemment utilise des lasers émettant dans le proche infrarouge et le visible. Les différents processus physiques qui apparaissent au cours des différents traitements lasers des matériaux sont résumés dans la Figure 1 (Bäuerle, 2000). Notre étude porte sur les processus physico-chimiques observés au cours d'un traitement de surface métallique par laser. D'après la Figure 1, les traitements de surface par laser nécessitent des sources de durées d'impulsions comprises entre 10^{-9} et 10^{-7} secondes, et d'irradiances fournies comprises entre $5 \cdot 10^7$ et 10^{10} W/cm². C'est ce type de sources industrielles qui sera utilisé au cours de cette thèse. La description des sources lasers utilisées au cours de cette thèse sera faite dans la suite de ce chapitre.



avec MPI/MPA : ionisation/absorption multiphonon, LSDW/LSCW : choc laser par détonation/combustion, PLD/PLA : déposition/ablation laser pulsé, LA : recuit laser, LC : décapage laser, LIS : séparation d'isotope induit par laser/photochimie laser IR, LCVD : CVD par effet laser, LEC : marquage électrochimique par laser et RED/OX : réduction/oxydation par laser de longue durée d'impulsion ou laser continu à CO₂

Figure 1 : Processus physico-chimiques correspondant aux applications lasers industrielles courantes, en fonction de la durée d'impulsion et de l'irradiance de la source laser (Bäuerle, 2000)

Lorsque l'on irradie une plaque de métal par un faisceau laser de courte durée d'impulsion, l'énergie est localisée en proche surface (Cirisan, 2010). Il y a donc formation d'une couche de métal fondue, appelée bain liquide, puis formation de vapeur. L'expansion de cette vapeur dans l'air constitue une plume. Une partie de l'énergie du faisceau laser peut être absorbée par la vapeur métallique, provoquant l'ionisation de la vapeur et la formation d'un plasma (Figure 2).

Une fois l'impulsion laser terminée, le plasma se refroidit et se détend à grande vitesse dans le milieu ambiant. Sous certaines conditions de pression et de température, la vapeur ainsi créée se condense et s'agglomère pour former des gouttes de liquides de tailles micrométriques voire nanométriques, les nucléi.

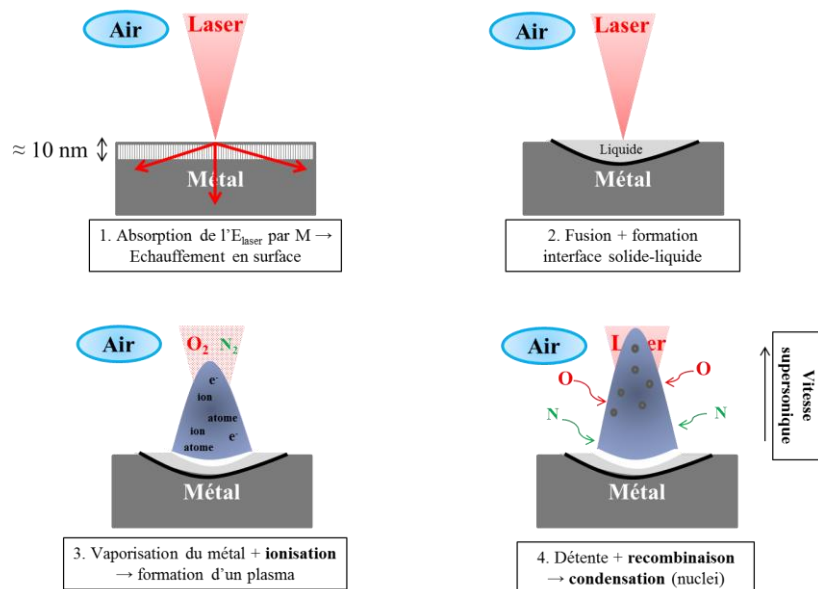


Figure 2 : Schématisation des phénomènes se produisant lors de la formation du plasma

II - Interaction d'une impulsion laser avec une surface métallique dans l'air : phénoménologie du processus

II - 1 - Interaction laser-cible métallique

L'interaction laser-matériau est un processus complexe, dont les phénomènes induits sont aux centres des préoccupations des chercheurs depuis la fabrication du premier laser. Par simplification, on considère dans la plupart des cas le faisceau laser comme une source de

chaleur (Soveja, 2007). L'absorption par le matériau, son chauffage, sa fusion, sa vaporisation, l'effet de piston, la formation du plasma, sont quelques phénomènes de l'interaction laser - matière. Tous ces phénomènes peuvent avoir une influence dans la mise en œuvre d'un traitement de surface par laser.

Lors de l'irradiation d'une cible métallique par un faisceau laser, une partie du faisceau laser est réfléchi par la surface du matériau, tandis que l'autre partie est absorbée par le métal sur une petite épaisseur de pénétration. Les photons absorbés peuvent conduire à l'ionisation par absorption multiphotonique des atomes de la cible et un effet thermique par effet de Bremsstrahlung inverse. Par absorption, les électrons libres de la cible gagnent de l'énergie qu'ils vont restituer par collision sous forme de chaleur. Ainsi, on assiste à l'élévation de la température à la surface de la cible. Ce mécanisme dure typiquement quelques picosecondes.

Si l'énergie du faisceau laser est suffisante, la fusion puis la vaporisation du matériau en surface apparaît. La vapeur ainsi formée au-dessus de la cible contient des atomes et des électrons libres, issus du métal irradié par le faisceau laser. La quantité d'énergie absorbée par le matériau et le déroulement des phénomènes thermiques (chauffage, fusion, vaporisation ...) dépendent des caractéristiques du faisceau laser et des propriétés physiques des matériaux (Schaaf, 2002). Par exemple, la quantité d'énergie absorbée dans le matériau dépend du coefficient d'absorption du matériau et de la durée d'impulsion. Une diffusivité thermique faible induit un dépôt d'énergie en surface du matériau conduisant à sa fusion et sa vaporisation en surface, le reste du matériau restant froid (Nichici, 2001).

La vapeur métallique évolue au cours du processus en fonction du régime d'ablation laser, c'est-à-dire en fonction de l'irradiance laser (puissance laser exercée par unité de surface). Deux régimes différents peuvent être distingués en fonction du seuil d'irradiance I_p , seuil d'irradiance de formation d'un plasma.

- Dans le cas d'une irradiance inférieure à I_p , la vapeur formée au-dessus de la cible est transparente au faisceau laser, et le faisceau atteint la surface de la cible peu atténué. L'interaction laser – matériau s'effectue alors principalement à la surface de la cible et la vapeur métallique ionisée est transparente.

- Dans le cas d'une irradiance supérieure à I_p , une partie du faisceau laser est absorbée par la vapeur métallique, entraînant l'ionisation de cette vapeur et par suite la formation d'un plasma. Ce plasma est opaque au faisceau laser (effet Shielding), et le faisceau atteint la surface de la cible fortement atténué (Mao, 1997) (Aguilera, 1998). L'intensité des phénomènes thermiques ayant lieu à la surface de la cible est alors réduite. Le plasma s'étend dans l'air et excite les atomes de l'air.

Dans le cas de l'ablation d'une cible en titane, ce seuil d'ablation a été défini autour de 1 GW/cm^2 (Cirisan_a, 2011). C'est cette gamme d'irradiance que nous utiliserons principalement dans la suite de cette étude. Dans ce cas, en plus de l'interaction laser-matériau, il faut considérer l'interaction entre le laser et le plasma. C'est l'objet du paragraphe suivant.

II - 2 - Expansion du plasma et interaction laser-plasma

Dans le cas de sources lasers nanosecondes émettant dans l'infrarouge ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) et dans le visible ($\lambda = 532 \text{ nm}$, par exemple), l'absorption du faisceau laser par la plume plasma est principalement régie par les électrons présents dans le plasma par le processus de « Bremsstrahlung inverse ». Dans le cas de sources lasers émettant dans l'ultraviolet, le phénomène d'absorption du faisceau laser est dominé par des processus multiphotoniques (Amoruso, 1999) (Mao, 2007). Dans cette thèse, nous allons utiliser des sources lasers de type Nd :YAG de longueur d'onde 532 et 1064 nm, nous allons donc consacrer la suite de ce paragraphe au processus de « Bremsstrahlung inverse ».

Ce processus repose sur le fait qu'une partie de l'énergie du faisceau laser est absorbée par les électrons libres de la vapeur métallique (électrons primaires), qui sont alors accélérés. Une fois qu'ils ont acquis assez d'énergie, ces électrons peuvent ioniser les atomes de la vapeur par collisions. Les électrons secondaires, ainsi générés, vont eux aussi absorber de l'énergie par le même processus et à leur tour ioniser la vapeur. Par conséquent, un processus d'ionisation par avalanche apparaît dans la plume (Figure 3). Le plasma formé au-dessus de la cible devient de plus en plus dense en électrons et devient alors très opaque au rayonnement laser. En effet, jusqu'à la fin de l'impulsion laser, les électrons continuent à absorber l'énergie du faisceau laser.

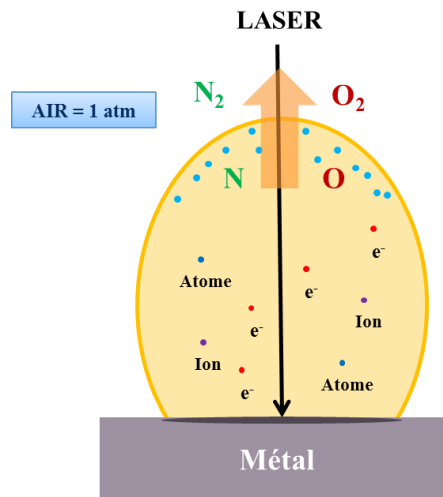


Figure 3 : Schéma de l'expansion de la plume plasma dans l'air

Il existe une interaction entre le plasma et le faisceau laser si sa durée d'impulsion est plus longue que la durée de formation du plasma. L'absorption du faisceau laser par le plasma au cours de son expansion peut conduire à plusieurs mécanismes de propagation supportée par laser en fonction de l'irradiance appliquée (Root, 1989) (Bäuerle, 2000) (Zel'dovich, 2002). Il s'agit des modes de propagation soutenue par laser. Ils sont spécifiques au plasma laser nanoseconde.

- *Laser-Supported Radiation (LSR)* : Dans le cas d'irradiance laser très élevée, le plasma généré à la surface de la cible est très chaud. Sa température est de l'ordre de 100 000 K. Le rayonnement émis par le plasma dans les régions XUV (Ma, 2012) est absorbé par l'air ambiant, qui chauffe et par suite se ionise. Une fine couche de gaz ambiant ionisé se forme alors à l'interface vapeur cible-air. Par ionisation, la densité en électrons de cette couche de gaz augmente et devient alors opaque au faisceau laser. La couche de gaz absorbe alors l'énergie du faisceau laser par le processus de « Bremsstrahlung inverse ». La littérature montre que ce mode de propagation s'applique pour des irradiances laser supérieures à 100 GW/cm² (Ilyin, 2010). Compte-tenu des irradiances utilisées ici, on ne considérera donc pas ce mode de propagation dans la suite.
- *Laser-Supported Detonation (LSD)* : Dans le cas d'irradiance laser plus faible, le faisceau laser est toujours absorbé par une fine couche d'air ambiant à l'interface vapeur-air, qui est alors chauffée. La vapeur se propage à une vitesse supersonique et génère alors une onde de choc, appelée onde de détonation, en compressant le gaz

ambient devant elle. Après passage de cette onde de choc, la fine couche de gaz change d'état thermodynamique et devient choquée. Une fine couche de gaz choquée apparaît à l'interface vapeur-air ambient. Le gaz choqué est alors chauffé et absorbe une partie du rayonnement laser par le processus de « Bremsstrahlung inverse ». La couche de gaz devient beaucoup plus dense et opaque au faisceau laser. Le gaz choqué est alors fortement ionisé. En résumé, après le passage de l'onde de choc à travers la fine couche de gaz ambient, et l'absorption du faisceau laser, la vapeur de la cible est surplombée d'une couche d'air ionisée. A l'interface, on peut observer un mélange entre la vapeur ionisée de la cible et le gaz ionisé.

- *Laser-supported Combustion (LSC)* : Dans le cas d'irradiance encore plus faibles, le gaz choqué, obtenu de façon similaire au mode de propagation précédent, est très peu chauffé et est donc transparent au faisceau laser. L'onde de choc générée ici, est une onde de combustion, qui maintient la vapeur ionisée de la cible séparée de la couche d'air ambient choqué. Elle sépare également l'air choqué de l'air ambient. Ces trois zones sont maintenues séparées après absorption du faisceau laser par la vapeur de la cible et après passage de l'onde de choc. Il est intéressant de noter ici la faible ionisation du gaz choqué, et le gradient de température qui diminue en partant de la surface de la cible (plasma plus chaud au cœur) (Ma, 2012).

En utilisant les simulations faites par R. Root (Root, 1989), Q. Ma propose dans sa thèse une correspondance entre les gammes d'irradiance lasers et les modes de propagation soutenues par laser précédemment énoncés (Ma, 2012). Dans le cas d'un phénomène d'ablation laser avec une source laser infrarouge (1064 nm), on obtient les correspondances du Tableau 1.

Régime de propagation	Gamme d'irradiance I_{lp} (en GW/cm ²)
Laser-Supported Radiation (LSR)	$I_{lp} > 100$
Laser-Supported Detonation (LSD)	$2 < I_{lp} < 100$
Laser-Supported Combustion (LSC)	$0,1 < I_{lp} < 2$

Tableau 1 : Correspondance entre modes de propagation et irradiances laser dans le cas d'un laser émettant dans l'infrarouge (Ma, 2012)

Il sera donc intéressant de comparer la théorie des modes de propagation aux caractérisations du plasma proposées dans les chapitres suivants. Par ailleurs, au vu des

différents comportements du plasma, ce dernier va influencer sur l'insertion d'éléments légers présents dans l'air (azote et oxygène). En effet, on vient de voir que la plume plasma est constituée de vapeur ionisée de la cible et des éléments ionisés de l'air ambiant. Ensuite, ces éléments se retrouvent en contact avec la surface de la cible chauffée. Ils vont alors se diffuser dans le matériau, et former en surface des couches d'oxynitrides, colorées dans le cas du titane (Lavis, 2009).

II - 3 - Insertion d'éléments légers en surface de la cible

L'expansion du plasma dans l'air exerce une pression de recul qui déforme la surface du bain liquide, formé à la surface de la cible. La différence de pression créée entre la pression atmosphérique et la pression de recul créée par le plasma, appuie sur le bain liquide (Figure 4), et génère le mouvement du liquide du centre vers les bords pouvant conduire à une éjection latérale de gouttelettes de liquide (Soveja, 2007).

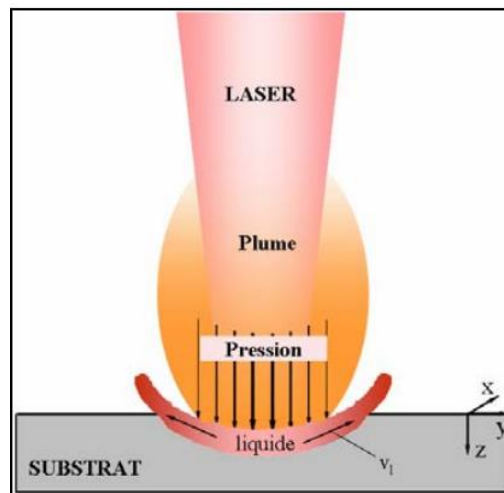


Figure 4 : Représentation schématique de la pression de recul (Soveja, 2007)

Dans le cas de forte fluence, une onde de choc de retour revient sur la surface, ce qui entraîne l'insertion des espèces présentes dans le plasma, tels que l'oxygène et l'azote de l'air (Illgner, 1998). L'insertion des espèces du plasma s'effectue donc principalement dans le bain liquide. Du fait que les oxydes sont thermodynamiquement plus stables que les nitrures, ils se forment alors en surface à l'issue d'un traitement de surface métallique par laser (Torrent, 2013).

De plus, l'éjection de matière de la zone d'impact entraîne la formation de microgouttelettes susceptibles de s'oxyder. Elles s'accumulent à la surface de la cible au fur et à mesure du traitement.

Les nano-agrégats formés dans le plasma au cours de son refroidissement se déposent ensuite sous forme de fine poudre à la surface de la cible et peut servir de troisième corps lors de sollicitations en frottements (Shupyk, 2009). La formation des nanoparticules dans le plasma laser est détaillée dans le paragraphe suivant.

II - 4 - Formation des nanoparticules

D'après le paragraphe précédent, la formation de particules au cours d'un traitement de surface par laser peut être due à deux mécanismes principaux.

Le bain liquide formé en surface de la cible à la suite de l'irradiation laser peut être le siège de la formation de particules. L'effet de la pression de recul engendrée par l'ablation de matière, ou d'une onde de retour (réflexion de l'onde de matière ablatée sur l'interface air-plume) entraîne l'éjection violente d'une couche de liquide, qui en se solidifiant peut former des microparticules à la surface de la cible (Lescoute, 2008). Il s'agit donc ici d'une phase liquide qui se solidifie.

Les particules nanométriques proviennent de la phase vapeur générée au cours de l'irradiation laser, c'est-à-dire par la condensation du plasma au cours de son expansion dans l'air ambiant (Bourquard, 2013). Lors du refroidissement de la vapeur dans l'air par détente isentropique, le plasma suit un chemin thermodynamique qui peut traverser la courbe de saturation liquide-vapeur (courbe binodale) de la cible au-delà du point critique (Lescoute, 2008).

Pour faciliter les explications, nous avons schématisé le chemin du plasma dans un diagramme thermodynamique ($T ; p$) dans la Figure 5 a. On présente également un exemple de chemin suivi par le plasma généré sur une cible de titane (Figure 5 b).

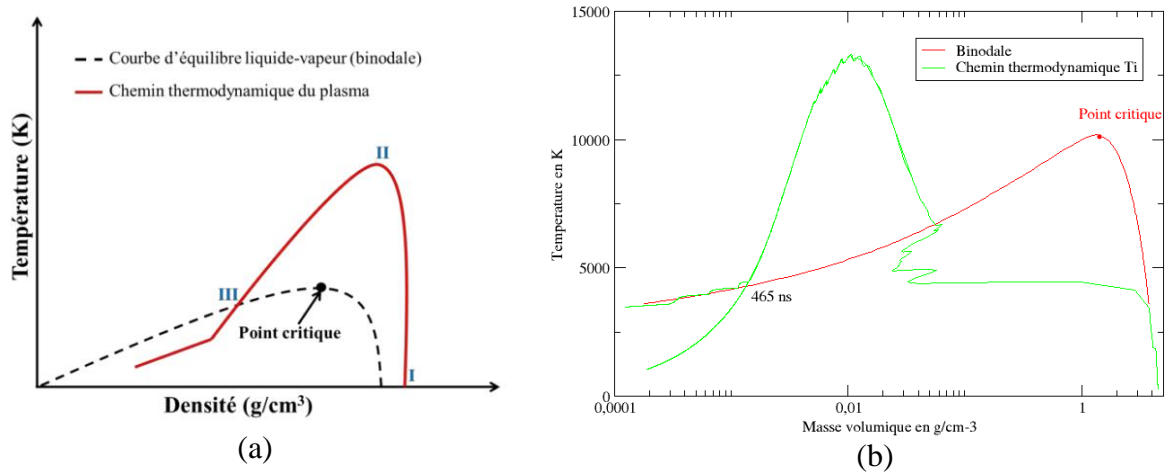


Figure 5 : (a) Schématisation du chemin thermodynamique suivi par un plasma laser, (b) Chemin thermodynamique du Titane (Barilleau, 2012)

Prenons le cas général de la Figure 5 a. Au point I, l'impulsion laser commence, c'est donc le début du chauffage de la cible. Le faisceau laser chauffe la cible et la vapeur ainsi formée jusqu'à la fin de l'impulsion laser (II). La vapeur sous l'effet du milieu plus froid se refroidit de manière isentropique jusqu'à atteindre la courbe d'équilibre liquide-vapeur (binodale). A cette intersection (III), la condensation commence et des nanoparticules se forment. Le processus étant hors équilibre, la détente isentropique se poursuit dans un processus de condensation rendu possible par le fait que les nuclei doivent vaincre la tension de surface du liquide pour se former.

Plus l'irradiance laser est élevée, plus la détente isentropique est importante et donc plus l'écart par rapport à la courbe d'équilibre sera important, ce qui permettra d'obtenir une production de nuclei particulière car éloignée de celles des conditions d'équilibre. Ainsi, à la limite de sursaturation, la condensation devient maximale. Il s'en suit une remontée du chemin thermodynamique du plasma jusqu'à la binodale, caractérisée par un pic de saturation, où le degré de condensation θ est maximal. On atteint alors le taux maximal de condensation et les nuclei formés possèdent une taille dont les dimensions correspondent au rayon critique r^* . Le rayon critique est le rayon minimal des gouttes de liquide formées, et est lié au degré de saturation θ . La vapeur se condense rapidement autour de ces noyaux déjà formés (Zel'dovich, 2002) (Lescoute, 2008) (Girault, 2012).

L'ensemble des phénomènes décrits précédemment et ayant lieu lors de l'interaction d'une impulsion laser nanoseconde avec une surface métallique ont fait l'objet de beaucoup d'études au sein de l'équipe LTm et ailleurs. On propose alors de présenter quelques études dans la deuxième partie de ce chapitre afin de resituer les objectifs de la thèse dans leur contexte.

III - Etude bibliographique sur les phénomènes liés au traitement de surface

III - 1 - Etude dynamique et caractérisation physique de l'expansion de la plume

III - 1- 1 Dynamique du plasma en fonction de l'irradiance et du substrat

La plume plasma formée lors de l'ablation de métal, tels que l'aluminium, le fer et le titane par faisceau laser Nd :YAG de courte durée d'impulsion (quelques nanosecondes), de fréquence 10 Hz et d'irradiance élevée (de l'ordre du GW/cm²) dans l'air à la pression atmosphérique a été étudiée dans la thèse de Mihaela Cirisan (Cirisan_a, 2011). La dynamique du plasma laser formé au cours de l'interaction laser-matière a été étudiée par imagerie rapide. Les résultats obtenus ont montré une structure dans laquelle on distingue deux régions : le cœur et la périphérie de la plume (Figure 6). Le cœur de la plume est constitué de matière ablatée de la cible, chauffée et ionisée. La périphérie, quant à elle, correspond principalement à de l'air chauffé et ionisé par l'onde de choc et par le rayonnement laser. L'influence de l'irradiance a pu être observée. Celle-ci influe en particulier sur les dimensions de la plume, en particulier sur son cœur. Une irradiance élevée engendre la formation d'une plume très énergétique par absorption du rayonnement laser. Celle-ci va alors pousser l'air environnant assez loin devant elle.

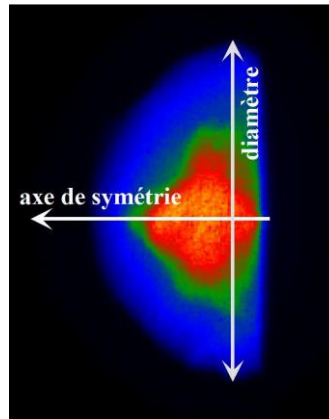


Figure 6 : Illustration de la structure de la plume : le cœur est la partie centrale la plus lumineuse (rouge) et la périphérie est la partie environnante, moins lumineuse (bleue).

Les dimensions de l'image sont de 4,34 mm \times 5,51 mm (Cirisan, 2010)

De plus, ces travaux ont mis en évidence à travers la structure de la plume formée au-dessus des cibles de différentes natures, les différences d'expansion du plasma (Cirisan_a, 2011). En particulier, ils montrent le comportement singulier de l'aluminium par rapport aux deux autres métaux, le fer et le titane. On indique les valeurs des caractéristiques physiques des cibles dans le Tableau 2. Ces valeurs montrent que les propriétés physiques de l'aluminium sont différentes de celles du fer et du titane, en particulier sa diffusivité thermique et sa masse volumique. De par sa diffusivité thermique, l'aluminium absorbe moins l'énergie laser que les cibles en titane et en fer. De plus, la masse volumique d'aluminium est plus faible que celles des deux autres cibles. L'expansion de la plume est donc freinée significativement par l'air ambiant. Une différence de dynamique dans l'expansion de la plume au-dessus des cibles d'aluminium par rapport à l'expansion au-dessus des cibles en titane et en fer est ainsi observée.

En résumé, il y a beaucoup de paramètres, y compris les propriétés physiques du matériau de la cible qui influent sur le processus d'ablation laser et sur l'expansion du plasma.

III - 2- 1 Dynamique du plasma en fonction du gaz environnant

Le paragraphe précédent a montré l'influence des paramètres lasers et des propriétés physiques des matériaux sur l'expansion du plasma dans son environnement. Xueshi Bai a étudié, entre autres, l'influence du gaz ambiant sur l'expansion de la plume (Bai, 2014). En

particulier, elle a observé par imagerie spectrale, l'expansion du plasma d'une cible d'aluminium dans un environnement argon et dans l'air à pression atmosphérique. Dans le cas d'une atmosphère argon, elle observe une plume constituée d'un mélange d'aluminium et d'argon ionisés. Dans le cas de l'air, elle observe une structure en couche, où la matière ablatée de la cible reste proche de la surface et est séparé du gaz ambiant choqué et ionisé (Bai, 2014).

En fonction de la nature du gaz environnant, on note également des différences d'expansion du plasma. Le plasma étant responsable de l'insertion d'éléments légers à la surface des cibles (Torrent, 2013), et le siège de la formation de nanoparticules (Lescoute, 2008), on comprend ici l'importance de la composition de l'atmosphère sur ces processus.

Propriétés physiques	Unités	Al	Ti	Fe
Densité (solide)	kg/m ³	2699	4506	7874
Densité (liquide)	kg/m ³	2368	4130	7030
Capacité calorifique (solide)	J/kg/K	900	528	452
Capacité calorifique (liquide)	J/kg/K	1180	787	749
Conductivité thermique (solide)	W/m/K	228	17	80,4
Conductivité thermique (liquide)	W/m/K	94	35	32
Diffusivité thermique (solide)	m ² /s	9,39.10 ⁻⁵	0,718.10 ⁻⁵	2,26.10 ⁻⁵
Température de fusion	K	933	1941	1811
Température d'ébullition	K	2767	3560	3134
Chaleur latente de fusion	J/kg	3,97.10 ⁵	3,05.10 ⁵	2,47.10 ⁵
Chaleur latente de vaporisation	J/kg	1,08.10 ⁷	8,89.10 ⁶	6,09.10 ⁶
Masse molaire	g/mol	27,0	47,9	55,8
Coefficient d'absorption à 1064 nm	-	0,2	0,45	0,36

Tableau 2 : Caractéristiques physiques de l'aluminium, du titane et du fer (Cirisan, 2011)

III - 3- 1 Détermination des paramètres physiques de la plume plasma

Pour confirmer les structures observées par imagerie, il est nécessaire de cartographier la plume plasma, afin de localiser dans la plume les différentes espèces (atomes et ions de la cible et du gaz environnant). La technique la plus utilisée pour ce type d'étude est la spectroscopie d'émission. En effet, le rayonnement émis par la plume plasma donne beaucoup d'informations sur les espèces et les paramètres physiques du plasma. La spectroscopie est souvent utilisée pour la détermination des paramètres comme la température du plasma et la densité électronique.

De Giacomo et al. ont utilisé la spectroscopie d'émission pour étudier la distribution spatiale des espèces du plasma (Al I, Al II, H I, N I, O I) dans la plume induite par le faisceau laser ($\tau = 7$ ns, $\lambda = 1064$ nm) sur une cible d'aluminium dans l'air (Giacomo, 2008). Ces résultats montrent que même si il existe un certain niveau de pénétration entre les deux gaz, la plume de matière ablatée (Al I, Al II) déplace devant elle, l'air environnant (N I, O I).

La littérature montre que les techniques d'imagerie et de spectroscopie sont complémentaires. En effet, l'imagerie rapide est appropriée pour étudier la plume plasma au début de son expansion. En revanche, les méthodes spectroscopiques sont appropriées pour des caractérisations aux temps longs de la durée de vie du plasma (> 100 ns). Au début de l'expansion de la plume, l'intensité du continuum est très élevée. Le rayonnement Bremsstrahlung et le rayonnement de recombinaison sont très importants. Donc, il est pratiquement impossible de distinguer et d'extraire les raies spectrales de ce spectre. Avec le temps, le rapport raie spectrale/continuum s'améliore (Cirisan, 2010).

La caractérisation du plasma dans des configurations expérimentales différentes montre à la fois l'influence de la nature de la cible, des paramètres lasers et de l'atmosphère réactive sur l'expansion du plasma. Le plasma étant responsable de l'insertion d'éléments légers à la surface des cibles, il est nécessaire d'étudier l'influence du milieu environnant sur cette insertion.

III - 2 - Etude de l'insertion des éléments légers en surface de la cible

La thèse de Franck Torrent porte sur l'influence des conditions de traitement sur la composition et la structure des couches de surface obtenues après traitement laser de cible de titane. Une source laser de type Nd :YAG (1064 nm, 2 kHz, 40 ns) a été utilisée pour ces traitements. Il s'agissait d'analyser l'influence de la composition de l'atmosphère environnante sur l'insertion de l'azote et de l'oxygène par irradiation dans l'infrarouge. Cette étude a permis d'obtenir des couches d'oxynitrides de titane contenant une quantité importante d'azote (25 % at.). Cette étude a également permis de mettre en évidence la compétition entre l'oxygène et l'azote lors de leur insertion dans le titane par irradiation laser. Les traitements réalisés en remplaçant le dioxygène ou le diazote par de l'argon montrent une insertion respectivement d'azote et d'oxygène plus importante qu'en présence d'un mélange O₂-N₂. L'insertion d'un élément est donc limitée par la présence de l'autre, ce qui peut être expliqué par le fait qu'ils occupent les mêmes sites d'insertion dans le titane. Cependant, cet effet est beaucoup plus important dans le cas de l'azote du fait que les oxydes de titane sont thermodynamiquement plus stables que les nitrures, ce qui favorise l'insertion d'oxygène dans le substrat à l'issue du refroidissement (Torrent, 2013).

L'atmosphère réactive a une influence sur la réactivité du plasma et par suite sur l'insertion d'éléments légers à la surface de la cible à la suite de traitement laser. Ces processus d'oxydation et de nitruration peuvent se retrouver dans le phénomène de formation des nanoparticules. La formation des nanoparticules sous différentes atmosphères est donc à étudier afin de corréler les données obtenues sur les couches en surface.

III - 3 - Caractérisation physico-chimiques des nanoparticules formées dans le plasma en expansion

Le stage postdoctoral d'Ivan Shupyk au sein de l'équipe LTm a permis de trouver un lien entre les propriétés des couches d'oxynitrides de titane formées et les conditions de formation de nanoparticules (Shupyk, 2009). Cette étude a permis, en particulier, d'étudier les paramètres de traitement liés à la source laser mais aussi le recouvrement et la répétitivité des impacts à la surface de la cible de titane et de les lier aux conditions de formation de

particules à la surface des cibles. Ainsi, il a été mis en évidence l'importance du dépôt d'énergie. La source laser était un laser de marquage (Rofin Sinar) de puissance (50 W) et de durée de pulse assez long et de durée variable pouvant atteindre 750 ns avec un taux de répétition élevé compris entre 0 et 100 kHz. De tels traitements ont induits une oxydation de la surface de titane importante, accompagnée par l'éjection de particules micrométriques et nanométriques de dioxyde de titane TiO_2 , qui ont été récupérées ex-situ sur des plaques de verre placées de part et d'autre de la surface traitée. L'origine de ces microparticules est différente de celles des nanoparticules. En effet, ces microparticules semblent provenir de l'éjection du bain liquide sous l'effet de la plume (Schaaf, 2002) (Soveja, 2007). Si on considère la Figure 7, on observe que ces microparticules sont en fait des microgouttelettes sphériques (image en bas à droite de la Figure 7) qui ont été éjectées du bain car elles se déposent sur les parties basses des plaques de verre placées autour de la cible. Elles se distinguent bien au niveau morphologique des autres particules qui forment le fond poudreux visible sur toute la surface de la plaque de verre (image en haut à droite de la Figure 7). Ce dépôt de particules est en fait constitué par des nano-agrégats (Figure 8 b).

Des observations effectuées par microscopie électronique à transmission (MET) ont montré que la structure cristallographique et la taille des particules sont fonction des paramètres lasers, en particulier de l'énergie par pulse et de la fréquence de tir (Shupyk, 2009). La gamme de taille de particules obtenue est centrée sur 10 nm (Figure 8). Par ailleurs, une différence de structure cristallographique a été observée entre la couche formée et les particules récupérées post-mortem. Les couches colorées sont formées principalement de dioxyde de titane, TiO_2 , sous sa forme rutile (quadratique et forme la plus stable à hautes températures) alors que les particules nanométriques sont composées essentiellement d'anatase (quadratique et stable uniquement entre 500 et 700 °C) (Muscat, 2002).

De plus, ce travail a permis de distinguer les paramètres favorables à la formation de poudre en surface des cibles. En effet, au niveau des paramètres laser, il faut des recouvrements élevés associés à des fluences laser importantes pour pouvoir observer des surfaces poudreuses. C'est avec de telles conditions qu'il va apparaître une réactivité spécifique dans la vapeur ionisée. Sa dynamique est essentielle pour obtenir la forme instable du dioxyde de titane TiO_2 , l'anatase, car celle-ci n'existe que pour de petites nanoparticules dont la taille est inférieure à une trentaine de nanomètres (Shupyk, 2009).

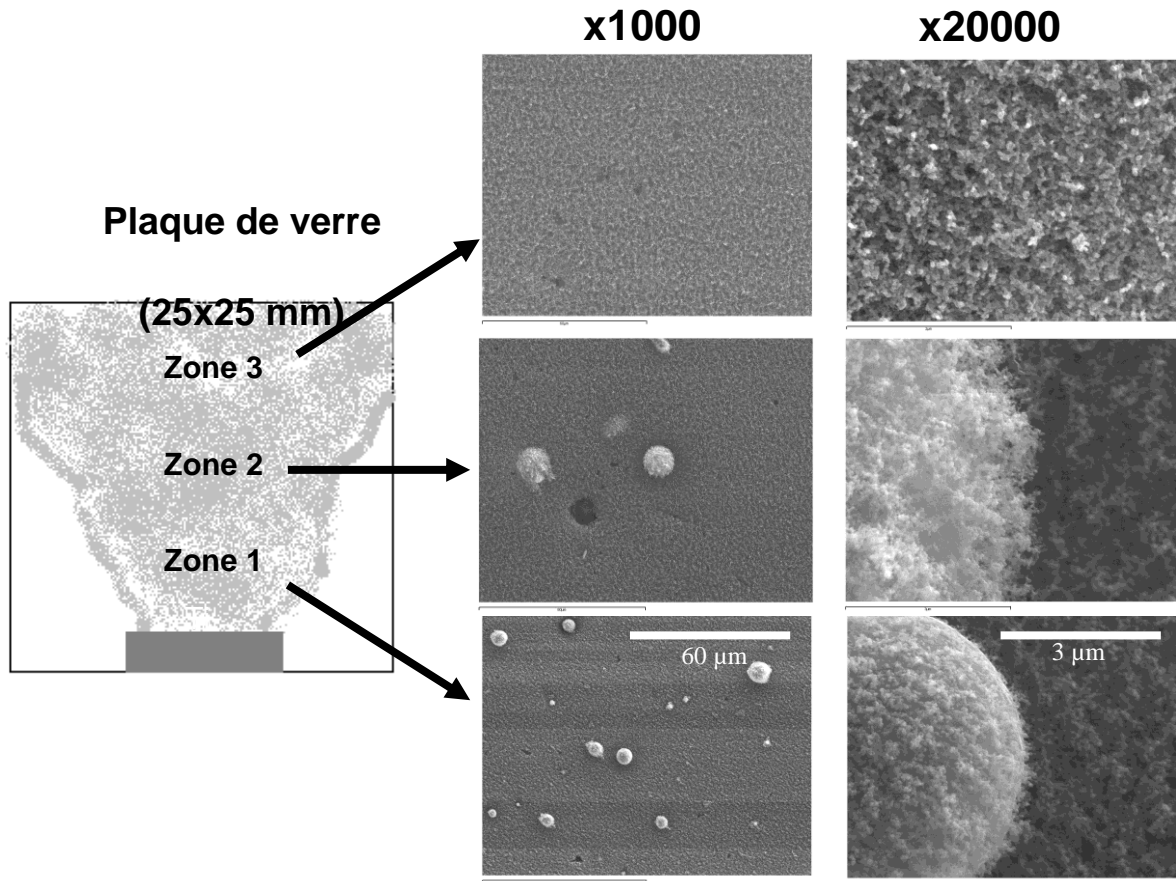


Figure 7 : Images MEB des particules éjectées prises sur différentes zones de la plaque de verre

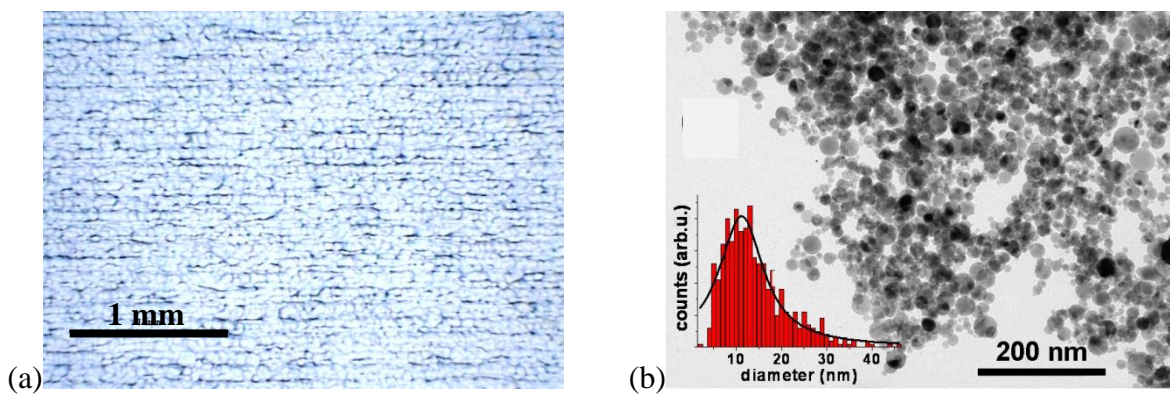


Figure 8 : Image au microscope optique (x25) d'une surface de titane traitée par laser (12 MW/cm²) (a) et image réalisée au MET de la poudre récupérée sur une plaque de verre placée à l'extrémité de la surface traitée avec en incrustation la distribution en taille de ces particules (Shupyk, 2009)

Ainsi, un premier lien entre les paramètres lasers et la formation de nanoparticules ayant été établi, une étude paramétrique sur la formation de poudre a été effectuée à l'aide de la méthode des plans d'expérience par Julien Ruiz lors de son stage de master 2. J. Ruiz a concentré son étude sur l'influence des paramètres laser (l'irradiance, la durée d'impulsion, la taille du faisceau, le recouvrement et la répétitivité) avec un facteur de sortie, en l'occurrence la quantité de poudre formée (Ruiz, 2012).

De plus, cette étude montre qu'il existe deux solutions extrêmes pour produire un maximum de particules par ablation laser. La première solution consiste à irradier la cible avec de fortes irradiances afin de donner naissance à une plume de grande taille. La seconde solution consiste à modifier la durée du traitement laser en agissant sur la valeur des paramètres de marquage : la vitesse de déplacement du faisceau laser et l'interligne entre deux lignes de balayage du faisceau.

IV - Contexte et objectifs de la thèse

Le paragraphe précédent présente des études sur les processus mis en jeu au cours de l'irradiation laser nanoseconde de surface métallique. Ces études traitent d'un phénomène en particulier, telles que l'expansion du plasma dans son environnement, l'insertion d'éléments légers en surface et la formation de nanoparticules. Au vu de ces études, les nanoparticules sont les conséquences de l'interaction laser-matière et par suite de la formation et de l'expansion de la plume plasma dans l'air. Pour comprendre et modéliser la formation des nanoparticules, il est nécessaire de connaître l'ensemble des phénomènes qui précèdent leur formation.

Notre but est de comprendre la formation des nanoparticules. Pour cela, deux voies possibles : l'expérience ou la simulation.

Les nanoparticules résultent de la condensation de la vapeur métallique en expansion rapide dans l'air. Ces particules sont de petite taille, ont une grande vitesse de déplacement et se forment dans un volume de l'espace non défini : il n'est donc pas possible d'observer leur formation. Ce qui veut donc dire que l'étude de leur formation ne peut se faire que par la voie de la simulation, en prenant en compte tous les phénomènes physiques. Par contre on peut chercher à s'approcher expérimentalement le plus possible des conditions de leur formation,

afin d'acquérir des données nécessaires aux futures simulations. Il est donc important de caractériser les phénomènes sur toute la durée du processus :

- D'une part, il est nécessaire d'acquérir un maximum d'informations sur l'évolution du milieu précédent la formation. Ceci veut dire qu'il faut caractériser la dynamique de la plume et son expansion dans l'air : Caractérisations du plasma (composition, température, densité électronique) et de la modification de l'environnement suite à l'expansion de la plume (onde de choc, ionisation, ...). Les techniques classiques d'étude sont l'imagerie, la spectrométrie, l'ombroscopie...
- D'autre part, il est important de caractériser les particules en vol le plus proche possible de leur lieu de formation et de leur instant de formation : la taille et la morphologie. Pour s'intéresser à la réactivité avec le milieu, il faut connaître la composition chimique des particules. Les analyses de phase se font « ex-situ » sur les dépôts de particules recueillies proches de la zone d'interaction.

Ainsi l'objectif de ce travail est de mettre au point des expériences permettant de caractériser ces phénomènes. Dans un premier temps, on propose de caractériser le plasma en déterminant les paramètres physiques de celui-ci (température et densité électronique) en différents points et à différents instants de la durée de vie du plasma. Les analyses par spectroscopie sont des analyses locales et sélectives. Ainsi, par complémentarité, une expérience d'imagerie spectrale sera mise en place pour les mêmes conditions opératoires que la spectrométrie. Il s'agit d'une analyse globale de l'expansion du plasma par un suivi dynamique des espèces dans le plasma.

Dans un second temps, le but est d'analyser les particules en vol dans la plume en expansion dans l'air. Des expériences par granulométrie et par S.A.X.S. permettront de caractériser ces particules dans le plasma en fonction de la nature du substrat, de l'irradiance laser et de la composition de l'atmosphère.

Pour mener à bien les deux aspects de cette étude, nous disposons de différentes sources laser disponibles au laboratoire, dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 3. Le laser Brilliant b est un laser de « laboratoire » qui assure une bonne homogénéité du faisceau d'un impact à l'autre. Il permet donc d'assurer une bonne reproductibilité du phénomène, ce qui est indispensable pour les expériences de caractérisations de la plume plasma. De plus, il fournit des gammes d'irradiance supérieures

au GW/cm², ce qui entraîne la formation d'une plume de plus grandes dimensions et très énergétique (Cirisan, 2010).

Les lasers LUCE sont des sources industrielles pour lesquelles la reproductibilité de l'effet induit par l'impact laser est prépondérante à la reproductibilité de l'impact laser en lui-même. De plus, ces sources permettent un traitement de surface à haute cadence, engendrant ainsi un recouvrement des cibles plus importante et donc une production de poudre plus importante (Ruiz, 2012).

En résumé, chaque source laser est utilisée pour caractériser le phénomène qu'il amplifie : le laser Brillant b à faible cadence pour le plasma, et les sources industrielles hautes fréquences pour les nanoparticules.

Source laser	Longueur d'onde λ	Durée d'impulsion τ	Gamme de fréquence f	Diamètre du faisceau focalisé	Gamme d'irradiance	Gamme de fluence
Brilliant b (QUANTEL)	1064 nm	5,1 ns	10 Hz	1 mm	1,5 – 6,5 GW/cm ²	7,5 – 32,5 J/cm ²
Luce 1064 (SILLTEC)	1064 nm	5 ns	2 à 100 kHz	110 μ m	0,08 – 1 GW/cm ²	0,4 – 5 J/cm ²
Luce 532 (SILLTEC)	532 nm	5 ns	2 à 100 kHz	40 μ m	0,5 – 2,5 GW/cm ²	2,2 – 12,5 J/cm ²

Tableau 3 : Caractéristiques des sources lasers utilisées au cours de cette thèse

Les études présentées dans ce manuscrit seront menées sur différents substrats. Le matériau modèle est le titane, dont les applications sont courantes dans l'industrie chimique, l'aéronautique, le secteur médical et l'industrie militaire. En particulier, sa résistance à la corrosion, sa biocompatibilité mais aussi ses propriétés mécaniques (résistance, ductilité, fatigue,...) font de lui un bon candidat à l'élaboration de prothèses orthopédiques. On propose également d'utiliser le fer, qui est également utilisé couramment dans l'industrie. Par ailleurs, le titane et le fer sont deux métaux de transition, qui seront donc intéressants de comparer. Enfin, on choisit un troisième substrat, l'aluminium, qui lui n'est pas un métal de transition. Compte-tenu de ses paramètres physico-chimiques, il ne possède pas la même réactivité que les deux substrats précédents (Tableau 2).

L'ensemble de ces études ont été effectuées dans l'air à pression atmosphérique, soient dans des conditions de traitement de surface. Cependant, au vu des études réalisées sur les couches colorées formées en surface de cibles en titane à la suite de traitement laser (Torrent,

2013), il a été décidé d'étudier le rôle de l'oxygène sur la taille des particules formées, et donc l'influence du taux d'oxygène dans l'atmosphère ambiante.

**Partie 1 : Caractérisation du rayonnement de la
plume plasma formée par irradiation laser
d'une plaque de titane**

Chapitre 2 : Analyse locale du plasma formé par irradiation laser d'une plaque de titane : Caractérisation des paramètres physiques par spectroscopie d'émission

CHAPITRE 2 : ANALYSE LOCALE DU PLASMA FORME PAR IRRADIATION LASER D'UNE PLAQUE DE TITANE : CARACTERISATION DES PARAMETRES PHYSIQUES PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION	45
I - PRESENTATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL	46
I - 1 - SOURCE LASER : GENERATEUR DE PLASMA	48
I - 2 - CIBLE METALLIQUE : CHOIX DU TITANE.....	48
I - 3 - SYSTEME OPTIQUE DE COLLECTE DU RAYONNEMENT DU PLASMA.....	49
I - 4 - MONOCHROMATEUR : RESEAU DE DISPERSION.....	51
I - 5 - CAMERA ICCD : DETECTEUR	51
I - 6 - LIGNE A RETARD : SYNCHRONISATION	52
II - ACQUISITION DES SPECTRES	53
II - 1 - CHOIX DES RAIES POUR LES CALCULS.....	54
II - 2 - CONDITIONS D'ACQUISITION	55
II - 2 - 1. <i>Choix des délais</i>	55
II - 2 - 2. <i>Choix des zones sondées</i>	57
II - 3 - PROCEDURE D'ACQUISITION DES SPECTRES	57
III - TRAITEMENT DES SPECTRES BRUTS	58
III - 1 - PRE-TRAITEMENT DES SPECTRES : ETALONNAGE EN LONGUEUR D'ONDE ET CALIBRATION EN INTENSITE	58
III - 2 - PROFIL DE RAIES ET REDUCTION DES DONNEES.....	61
III - 2 - 1. <i>Conditions d'analyses d'un spectre</i>	61
III - 2 - 2. <i>Intensité d'une raie</i>	62
III - 2 - 3. <i>Profil de raies</i>	64
III - 2 - 4. <i>Augmentation de la précision</i>	69
IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET ANALYSES DE LA SPECTROSCOPIE D'EMISSION	71
IV - 1 - INFLUENCE DE L'IRRADIANCE SUR LA TEMPERATURE ET DENSITE ELECTRONIQUE DU PLASMA	77
IV - 2 - PROFIL EN HAUTEUR DE LA TEMPERATURE ET DE LA DENSITE ELECTRONIQUE DU PLASMA	79
V - CONCLUSION.....	83

Les études antérieures au sein de l'équipe LTm sur le plasma formé par irradiation laser de cibles métalliques, en particulier la thèse de Mihaela Cirisan, ont permis d'observer la structure du plasma. Une étude spatio-temporelle du plasma par imagerie rapide a montré que la plume possédait un cœur, composé principalement de vapeur métallique chauffée et ionisée, et une périphérie, composée principalement de l'air ambiant chauffé par le laser puis par un processus de compression hydrodynamique. Au cours de son étude, elle a également montré l'influence des paramètres lasers sur l'expansion générale de la plume, en particulier l'influence de l'irradiance sur l'énergie apportée à la cible et au plasma. De plus, elle a présenté l'influence de la composition de la cible sur l'expansion du cœur de la cible (Cirisan, 2010).

Il semble alors nécessaire de caractériser physiquement la composition de la plume plasma au cours de son expansion. L'analyse détaillée de la distribution spatiale des paramètres physiques de la plume du plasma, tels que la température et la densité électronique, en différents points du plasma et à différents instants de son expansion permettrait d'obtenir des informations complémentaires sur la dynamique et la structure de la plume (Ma, 2012).

Le chapitre 2 est consacré à la mise en place d'un dispositif expérimental de spectroscopie d'émission du plasma. On présente ici la description du matériel utilisé, ainsi que la description détaillée de l'expérience, menant à l'acquisition des spectres d'émission du plasma. Ce chapitre illustrera également le principe de traitement des spectres obtenus afin de calculer par la suite la température et la densité électronique du plasma. Enfin, les résultats de la caractérisation des paramètres physiques du plasma seront présentés en fonction du temps, pour des valeurs d'irradiance différentes et en différents points du plasma.

I - Présentation du dispositif expérimental

Avant de présenter la description détaillée du système expérimental, il est important de noter que l'expérience d'analyse spectrométrique a été mise en place au cours de cette thèse. Il s'agit de la première expérience de spectroscopie d'émission mise en place au sein de l'équipe LTm. Il paraît alors nécessaire de consacrer la première partie de ce chapitre au

descriptif détaillé de la mise en place d'une telle expérience sur un plasma laser. La procédure détaillée de l'exploitation des données spectroscopiques sera également présentée. Un tel descriptif est utile pour de futures études en spectroscopie au sein de l'équipe. Il permettra également d'ouvrir une discussion sur la mise en place d'une telle expérience.

Le dispositif mis en place pour notre expérience est présenté dans la Figure 9. Il s'agit d'un dispositif classique de spectroscopie d'émission, similaire à ceux présentés en introduction. Il se compose d'un faisceau laser qui irradie une surface métallique en déplacement, formant alors un plasma. Le rayonnement émis par le plasma est envoyé sur la fente d'un spectromètre grâce à un système optique associant un jeu de lentille et une fibre optique. Le rayonnement ainsi prélevé est ensuite décomposé par le réseau du spectromètre et envoyé sur une caméra ICCD, qui associée à un logiciel d'acquisition (WinSpec) nous donne le spectre d'émission du plasma ainsi enregistré.

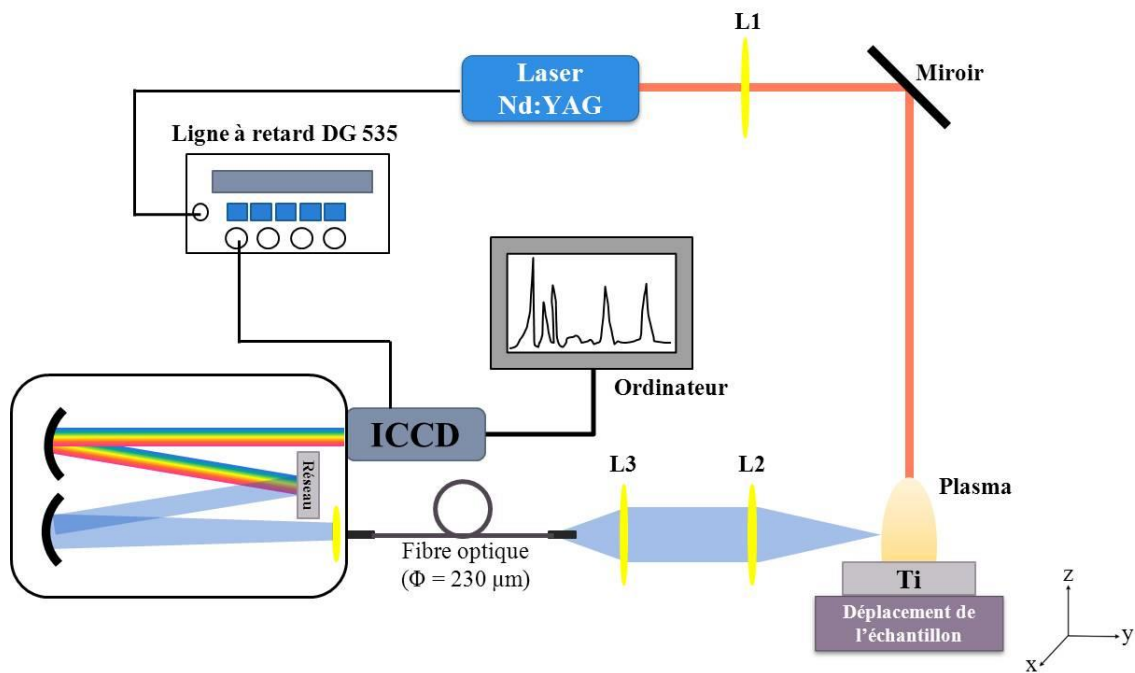


Figure 9 : Description du dispositif expérimental de spectroscopie d'émission

La suite du paragraphe est donc consacré à la description détaillée de la mise en place de l'expérience de spectroscopie d'émission, en reprenant point par point les dispositifs du montage de la Figure 9.

I - 1 - Source Laser : générateur de plasma

Comme indiqué dans le chapitre 1, trois lasers ont été utilisés au cours de cette thèse. Pour la mise au point de cette expérience et la caractérisation physique du, il a été décidé d'utiliser le laser Brilliant b de chez Quantel. Une telle expérience nécessite l'utilisation d'une source laser robuste, dont l'impulsion laser est la plus reproductible possible tir à tir. En effet, on verra dans la suite que chaque spectre acquis est enregistré sur un plasma différent. Il est donc indispensable que chaque plasma soit formé dans des conditions énergétiques les plus proches possibles. Le laser Brillant b possède ces propriétés et la littérature montre qu'il est couramment utilisé pour des expériences de spectroscopie.

Les caractéristiques du laser Brilliant b sont rappelées dans le Tableau 4.

Source laser	Longueur d'onde λ	Durée d'impulsion τ	Gamme de fréquence f	Diamètre du faisceau focalisé \varnothing	Gamme d'irradiance I	Gamme de fluence F
Brilliant b	1064 nm	5,1 ns	10 Hz	1 mm	0,3 – 6,5 GW/cm ²	1,5 – 32,5 J/cm ²

Tableau 4 : Caractéristiques du laser Brilliant b dans les conditions expérimentales de cette étude

On note que le diamètre donné est le diamètre du faisceau focalisé grâce à une lentille convergente dont la focale est de 50 cm. Le faisceau laser est envoyé à la surface de la cible grâce à un miroir (Figure 9).

On utilisera trois valeurs d'irradiance pour notre étude : 1,53 ; 3,71 et 5,91 GW/cm².

I - 2 - Cible métallique : choix du titane

La cible est placée perpendiculairement par rapport au faisceau laser. L'horizontalité de la cible et de l'ensemble du dispositif par rapport au sol est contrôlée au cours du montage grâce à un niveau à bulles. La cible est placée sur un porte-échantillon, lui-même fixé à une table 2-axes de chez Newport. Le déplacement de cette table est assuré par un contrôleur ESP 300 de chez Newport relié à un ordinateur. La cible se déplace au cours de l'acquisition

d'une série de spectres. En effet, on rappelle que notre étude repose sur la formation de la plume plasma et des nanoparticules induits par traitement de surface métallique par laser. Ainsi, si on souhaite caractériser le plasma dans une telle configuration, il faut soit déplacer le faisceau laser sur la cible, soit déplacer la cible par rapport au faisceau laser. Compte-tenu du matériel disponible au laboratoire et de l'environnement du laser Brilliant, il a été décidé de déplacer la cible par rapport au faisceau laser. Une série de spectres est enregistré sur le tracé d'une ligne de 15 mm à une vitesse de 0,1 mm/s. Une acquisition d'une série de spectres pour un paramètre opératoire donné dure donc 2 minutes et 30 secondes. Pour s'approcher au mieux des conditions de traitement de surface par laser, on effectue un recouvrement entre chaque ligne d'acquisition de 0,5 mm, soit la moitié du diamètre du faisceau focalisé.

Les cibles utilisées pour les expériences de spectroscopie d'émission sont des plaques de titane commercialement pur de grade 40 de $(20 \times 30 \times 1) \text{ mm}^3$, dont la composition est indiquée dans le Tableau 5.

Eléments	Fe	O	C	H	N
% molaire	<0,25	<0,15	<0,08	<0,0125	<0,06

Tableau 5: Composition élémentaire en fraction molaire des échantillons de Ti brut

Contrairement aux études antérieures, nous avons choisi qu'un seul substrat, ici le titane car c'est le matériau modèle utilisé au cours de cette thèse. Il est celui que l'on connaît le mieux de par le nombre d'études réalisées au sein de l'équipe sur ce substrat, en particulier la thèse de Franck Torrent (Torrent, 2013), qui lui s'intéressait aux couches d'oxynitrures induites à la surface de cibles de titane par traitement laser dans l'air.

I - 3 - Système optique de collecte du rayonnement du plasma

Le plasma étudié est induit par traitement laser d'une surface de titane. Son rayonnement prélevé est alors envoyé sur la fente du spectromètre grâce à un système optique associant une paire de lentilles et une fibre optique. Le jeu de lentilles est constitué d'une lentille L_2 de collecte du signal, de focale de 10 cm et d'une lentille L_3 de focalisation dans la fibre, de focale de 5 cm (Figure 10), soit un grandissement de 2. Le plasma est placé au plan objet de la paire de lentille, et une fibre optique de diamètre de 230 μm et de 3 mètres de long,

est placée dans le plan image de la paire de lentille. La zone visée est donc un disque de diamètre 460 μm . Ce système optique est aligné sur un banc optique positionné sur un support élévateur de hauteur réglable (l'horizontalité est assuré par un niveau à bulle). La fibre est quant à elle (Figure 9), fixée sur un micro-déplacement 2-axes x (déplacement transversal horizontal) et z (déplacement en vertical) permettant alors de sonder différentes zones du plasma.

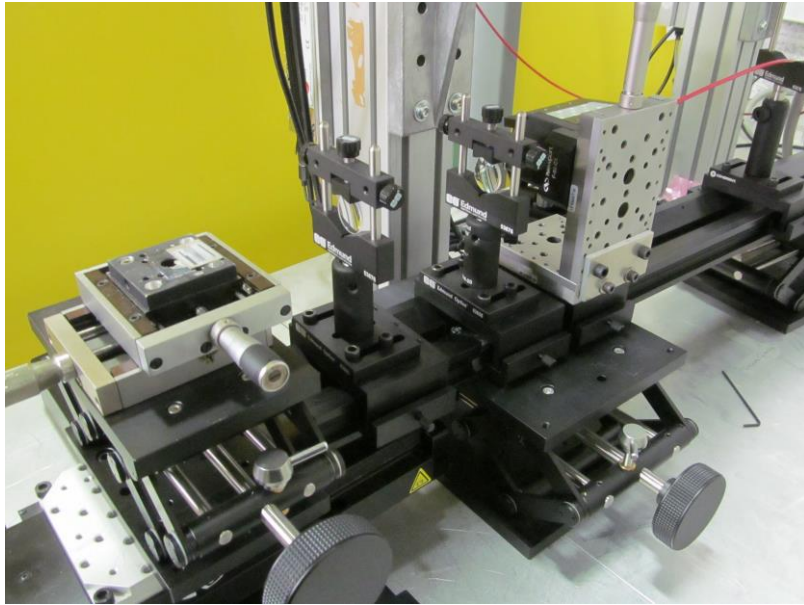


Figure 10 : Système de collecte du rayonnement du plasma

Le réglage du système optique permettant la visée de la plume est réalisé après un premier tir laser à la surface de l'échantillon. On place alors au point d'impact une mire artisanale constituée d'un bloc d'aluminium recouvert de papier millimétré. La localisation du point d'impact est réalisée grâce à un viseur, placée dans l'alignement du jeu de lentilles et de la fibre. On règle alors le viseur de manière à voir la mire nette. La mire permet de centrer le réticule du viseur sur la zone de l'impact laser. On retire alors la mire. Ensuite, on effectue un réglage grossier du système de collecte : on place le point d'impact au foyer de la lentille L_2 , et la fibre au foyer de la lentille L_3 . Le réglage de la position de L_2 est affiné de manière à voir net le cœur de la fibre dans le viseur. Ainsi l'image de la plume se trouvera dans le plan de la face d'entrée de la fibre optique. Le centre de la fibre et le centre du réticule sont ensuite superposés grâce au dispositif de déplacement de la fibre. Cette position constitue l'origine

des déplacements transverses de la fibre permettant la cartographie. On peut vérifier grossièrement ces réglages en plaçant un pointeur laser à l'extrémité de la fibre optique.

Une fois l'alignement réalisé, la fibre optique est fixée à la fente d'entrée du spectromètre.

I - 4 - Monochromateur : réseau de dispersion

Le spectromètre utilisé pour cette étude est un monochromateur de type Czerny-Turner de chez Mc Pherson, modèle 209. La lumière entre dans le spectromètre grâce à une fente de largeur et de hauteur réglables. Elle est alors envoyée sur un premier miroir de collimation qui envoie la lumière sur le réseau réflecteur. Puis la lumière dispersée rencontre un second miroir qui focalise le signal sur le capteur de la caméra ICCD. Le positionnement du premier miroir par rapport au réseau, et celui de la fente par rapport au réseau sont réglés par le constructeur. En revanche, il est nécessaire de régler la position de la caméra par rapport au second miroir de collimation.

La lumière est dispersée grâce à un réseau de 2400 traits/mm. La focale des deux miroirs étant de 1,33 mètre, sa résolution spectrale est de 0,005 nm. Compte-tenu de telles caractéristiques, la gamme spectrale observable couvre un intervalle de longueur d'onde allant de 150 à 650 nm.

Pour sélectionner une gamme de longueur d'onde, le positionnement du réseau est piloté un moteur pas à pas, modèle 789A-3 de chez Mc Pherson. La gamme de longueur d'onde observée lors d'une acquisition est de 3,7 nm. Compte-tenu d'une fenêtre de détection si étroite, le choix des raies est important ici.

I - 5 - Caméra ICCD : détecteur

Dans le cadre d'une expérience de spectroscopie d'émission, la caméra ICCD est utilisée comme détecteur. La caméra utilisée ici est une PI-Max 1k de chez Princeton. Le capteur CCD est une puce semi-conductrice à base de silicium portant une matrice 2D de

pixels (photo-senseurs). La taille d'un pixel est $13 \times 13 \mu\text{m}^2$. Les pixels sont ordonnés en 1024 lignes et 1024 colonnes, ce qui donne une surface de détection de 177 mm^2 . La gamme spectrale du détecteur est comprise entre 195 et 920 nm. Le signal lumineux est amplifié par un intensificateur. Le temps d'acquisition minimal sur l'intensificateur est de 2 ns.

Le fonctionnement de la caméra ICCD sera présenté dans le chapitre 3. Il paraît plus pertinent d'expliquer son fonctionnement lorsqu'il est utilisé comme caméra, c'est-à-dire en mode d'acquisition d'images.

Le signal reçu par la caméra est visualisé grâce au logiciel WinSpec qui nous donne les spectres enregistrés, soit l'intensité de la lumière reçue pour chaque colonne de pixels. Ce logiciel permet deux modes de visualisation : le mode spectroscopie qui permet de visualiser les spectres, et le mode image qui permet de visualiser l'image du spectre de raies sur le capteur CCD (utilisé pour faire de l'imagerie ou pour effectuer les réglages de positionnement de la caméra).

Par ailleurs, le mode image du logiciel de visualisation nous permet de régler l'orientation de la caméra de manière à visualiser un spectre horizontal. En mode image le spectre correspond à une bande horizontale étalée sur toute la hauteur de la fente d'entrée. On visualise en continu le spectre de raie d'une lampe au mercure et on règle la position de la caméra. Pour que la caméra soit bien positionnée, il faut que les raies spectrales soient parallèles aux colonnes de la caméra. Ensuite on définira la zone éclairée de la caméra comme région d'intérêt (ROI).

On peut aussi vérifier que la région d'intérêt ne se déplace pas pour les valeurs extrêmes de position du réseau. Ainsi, quel que soit la gamme de longueur d'onde visualisée, le spectre est positionné à la même hauteur sur le capteur CCD.

Ainsi un spectre acquis correspond à la sommation des éclairissements des pixels d'une colonne dans cette région d'intérêt.

I - 6 - Ligne à retard : synchronisation

On rappelle que l'objectif de cette étude est de faire l'acquisition des spectres d'émission de la plume plasma générée par traitement laser d'une cible de titane, au cours de

son expansion. Afin d'étudier cette évolution temporelle, on réalise une série de spectres décalées dans le temps avec un temps d'intégration du signal de l'ordre de 5 à 100 ns. Il est donc nécessaire de synchroniser le déclenchement du capteur CCD avec le déclenchement du laser. Pour cela, on va utiliser la sortie Q-Switch OUT du boîtier de commande du laser (signal synchronisé avec le déclenchement du laser), afin d'imposer un retard au déclenchement de la caméra ICCD. Une ligne à retard de chez Stanford Research Systems a été utilisée pour cette expérience afin de réaliser la synchronisation et le décalage entre les signaux de déclenchement du laser Brilliant b et la caméra ICCD (Figure 9). Le décalage temporel est aussi nécessaire compte-tenu des retards produits par les câbles de liaison et les composants électriques de chaque appareil.

On envoie le signal du Q-Switch OUT du laser Brilliant b à l'entrée T_0 de la ligne à retard DG 535. La sortie A de cette ligne à retard est ensuite reliée au générateur de pulse (PTG) de la caméra ICCD. Dans notre cas le signal de déclenchement du Q-switch du laser est programmé pour avoir un retard de 300 ns par rapport au signal de référence (Q-Switch Out), ce qui a comme conséquence que nous réglons un retard nul sur la ligne DG 535 (mais l'utilisation de cette ligne présente un intérêt pour les autres lasers). Grâce à la gestion de ce décalage, on définit alors l'instant initial ($t = 0$) de nos études comme l'instant initial de l'émission du plasma.

II - Acquisition des spectres

L'objectif de cette étude est de caractériser les paramètres physiques du plasma, température et densité électronique, au cours du temps et en différents points du plasma. Il est donc nécessaire pour cela de choisir les zones spectrales à observer et qui nous permettront de faire des calculs. Il faut également choisir les délais d'acquisition et les points du plasma à sonder.

II - 1 - Choix des raies pour les calculs

De par les propriétés du spectromètre, la gamme spectrale visualisée au cours d'une acquisition ne nous permet pas de visualiser une large gamme de longueur d'onde, contrairement à un spectromètre Echelle. Le choix des raies utilisés pour les calculs de température et de densité électronique doit donc être fait dans une première étape.

Réseau	Espèce	$\lambda_{\text{théo}}$ (nm)	A_{nm} (s ⁻¹)	E_m (eV)	E_n (eV)	g_m	g_n	Stark connu
5862	Ti II	292,6621	8,90E+07	3,8723	8,0982	10	8	
	Ti II	293,1096	3,20E+08	3,8607	8,0801	6	6	×
	Ti II	293,5978	2,70E+08	3,8148	8,0272	4	6	
	Ti II	293,8528	2,40E+08	3,8299	8,0387	6	8	×
	Ti II	294,1848	1,80E+08	3,8491	8,0531	8	10	×
	Ti II	294,2978	1,10E+08	3,8958	8,0982	8	8	
	Ti II	294,5292	2,70E+08	3,8723	8,0714	10	12	
	Ti I	294,8242	9,30E+07	0,0210	4,2159	7	7	
	Ti II	295,1986	3,00E+07	3,8491	8,0387	8	8	×
	Ti II	295,4571	4,00E+08	4,2988	8,4847	10	12	×
	Ti I	295,6123	9,70E+07	0,0479	4,2315	9	9	
	Ti II	295,8786	4,00E+08	4,2734	8,4533	8	10	×
8006	Ti I	399,8636	4,81E+07	0,0480	3,1408	9	9	
	Ti I	400,8927	8,07E+06	0,0210	3,1061	7	5	
	Ti I	400,9657	1,39E+06	0,0210	3,1055	7	5	
	Ti II	401,2384	9,97E+05	0,5740	3,6550	6	6	
	Ti I	402,4571	6,91E+06	0,0480	3,1209	9	7	
	Ti II	402,8338	5,64E+06	1,8920	4,9577	10	8	

Tableau 6 : Liste des raies du Ti I et du Ti II utilisées pour les calculs de température et de densité électronique

On dispose de plusieurs bases de données libres donnant les raies d'émission du titane, comme celles du NIST (National Institut of Standards and Technology). Le titane présente un spectre ayant beaucoup de transitions. Il a donc été décidé de réaliser une étude bibliographique sur les expériences de spectroscopie d'émission réalisées sur des plasmas lasers générés à la surface de cibles de titane. Nous avons alors choisi une série de raies

utilisées dans la bibliographie (Wang, 1996) (Giacomo, 2001) (Giacomo_b, 2001) (Giacomo, 2003) (Capitelli, 2004) (Shukla, 2009). Le Tableau 6 regroupe toutes les raies utilisées pour les calculs de température et de densité électronique.

Ces ensembles de raies ont la particularité d'être dans la même région spectrale. Pour une paramétrie donnée, il suffit de faire l'acquisition des spectres pour deux positions du réseau. De plus, ces raies comptent des raies du Ti I et du Ti II, ce qui permet de tracer les droites de Boltzmann et de Saha-Boltzmann. Enfin, certaines de ces raies ont un élargissement Stark tabulé en température et connu grâce à la littérature.

II - 2 - Conditions d'acquisition

II - 2 - 1. Choix des délais

On veut réaliser un suivi temporel des paramètres physiques du plasma au cours de sa durée de vie. Les calculs de températures et de densité se feront à partir des raies des atomes de titane et des ions Ti^+ (titane ionisée une fois). Il est donc intéressant de connaître les instants typiques de visualisation des espèces dans le plasma au cours du temps. Lei présente dans sa thèse un diagramme présentant l'évolution de l'intensité du rayonnement du plasma en fonction du temps et en fonction des espèces présentes dans le plasma (Figure 11).

On constate alors qu'après une impulsion laser de quelques nanosecondes. La contribution du continuum est majoritaire sur les cent premières nanosecondes. Les raies des ions (espèces ionisées une fois) apparaissent en même temps mais sont visibles dans intervalle de 100 ns à 10 μs . Les raies atomiques, elles, apparaissent au bout de 100 ns et sont visibles sur plusieurs dizaines de microsecondes. Les bandes moléculaires, elles sont visibles bien plus tard au bout de 5 μs .

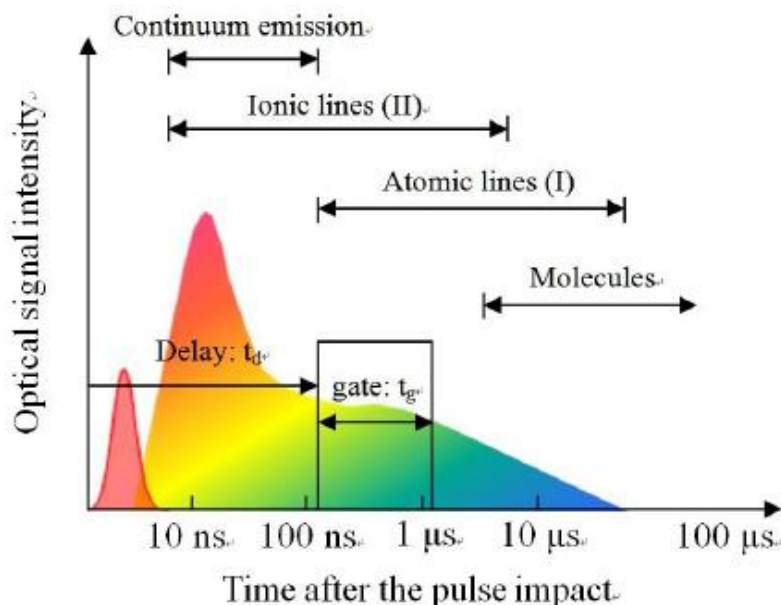


Figure 11 : Délais typiques pour la détection des atomes, des ions et des molécules
(Lei, 2012)

Compte-tenu de ces indications, nous avons retenu les retards présentés dans le Tableau 7. Le délai correspond au retard du début d'acquisition par rapport à l'instant initial (défini comme l'instant de début d'émission lumineuse de la plume). La porte est le temps d'intégration (ou d'ouverture) de la caméra CCD. La ligne du tableau « spectre/ns » présente le décalage temporel entre deux spectres consécutifs. Le signal d'acquisition est amplifié avec un gain (0-255). Cependant le signal étant faible (compte tenu du temps d'intégration de l'ordre de quelques nanosecondes), il est généralement nécessaire d'accumuler plusieurs spectres, ce qui permet aussi de diminuer le bruit statistique (la caméra est refroidie afin de minimiser le bruit quantique). L'ouverture du détecteur, le gain et les accumulations ont été optimisés de manière à obtenir le signal le plus intense possible sans saturer le détecteur CCD.

Délai (ns)	2 000 - 4 000	4 000 – 10 000	5 500 – 25 000
Porte (ns)	100	300	300
Nombre de spectre	21	21	14
Spectre / ns	1/100	1/300	1/1 500
Gain	255 (max)	255 (max)	255 (max)
Accumulation/spectre	10 × 10	10 × 10	10 × 10

Tableau 7 : Paramètres temporels d'acquisition des spectres

II - 2 - 2. Choix des zones sondées

Dans cette étude nous nous intéressons non seulement à une étude temporelle du plasma, mais également une étude spatiale. C'est-à-dire que l'on souhaite effectuer une étude en fonction de la hauteur dans le plasma. On souhaite aussi enregistrer des séries en fonction des irradiances.

Pour l'étude en irradiance, on choisit de se placer dans le plasma à la position où le signal est le plus intense. On enregistre différents spectres en différentes positions de x et de z . Ceci nous permet de centrer la mesure en x et de constater que le signal est le plus intense pour une position proche de la surface, entre 0 et 400 μm au-dessus de la surface de la cible.

Pour l'étude, on déplace la fibre grâce au micro-déplacement selon l'axe z . On effectue une mesure toutes les 400 μm , compte-tenu du système de projection du signal du plasma.

II - 3 - Procédure d'acquisition des spectres

Compte-tenu du dispositif expérimental décrit précédemment, on comprend que l'acquisition d'un spectre demande une certaine organisation. Il faut régler tous les paramètres puis déclencher l'acquisition et le faisceau laser. Notre dispositif inspire le mode opératoire suivant pour l'acquisition d'une série de spectres :

- Régler la position du réseau : gamme de longueur d'onde acquise
- Régler les paramètres laser
- Régler la position de la fibre
- Régler les paramètres temporels d'acquisition
- Déclencher l'acquisition de la caméra ICCD
- Déclencher la table XY
- Déclencher le laser.

Une telle procédure nous permet d'obtenir une série de spectres pour une gamme de longueur d'onde donnée, pour un intervalle de temps donné, pour une position dans le plasma donnée et pour une irradiance donnée. Un exemple de série de spectres obtenue est présenté sur la Figure 12.

III - Traitement des spectres bruts

III - 1 - Pré-traitement des spectres : étalonnage en longueur d'onde et calibration en intensité

Les spectres bruts ainsi obtenus ne sont pas exploitables dans l'état. En effet, les spectres de la Figure 12 donnent une évolution de l'intensité du signal pour chaque colonne de pixels au cours du temps. Avant tout calcul, il est donc indispensable d'étalonner les spectres en longueur d'onde.

Pour réaliser l'étalonnage en longueur d'onde des spectres, nous avons utilisé une lampe de calibration Ar-Hg, modèle HG1 de chez Ocean Optics. Des spectres du mercure ont été enregistrés en déplaçant le réseau du spectromètre et en positionnant les raies sur différentes positions sur le détecteur. Ainsi pour chaque position du réseau, on peut obtenir une correspondance entre le numéro du pixel et une longueur d'onde. A partir d'un fichier rassemblant toutes ces données, nous avons réalisé un programme Matlab permettant de déterminer pour une position du réseau, la zone spectrale étudiée.

La réponse du système optique de prélèvement et d'acquisition du signal (lentille, fibre optique, diffraction par le réseau, réponse du détecteur) dépend de la longueur d'onde. Afin de pouvoir comparer des spectres obtenus sur des gammes de longueurs d'ondes différentes, il est nécessaire d'effectuer une calibration en intensité.

Pour réaliser la calibration en intensité, on a utilisé une lampe de calibration Halogène-Deutérium, modèle DH 2000 de chez Ocean Optics. On enregistre alors le spectre continu émis par cette lampe (spectre haute pression) pour toute la gamme de longueur d'onde du spectromètre.

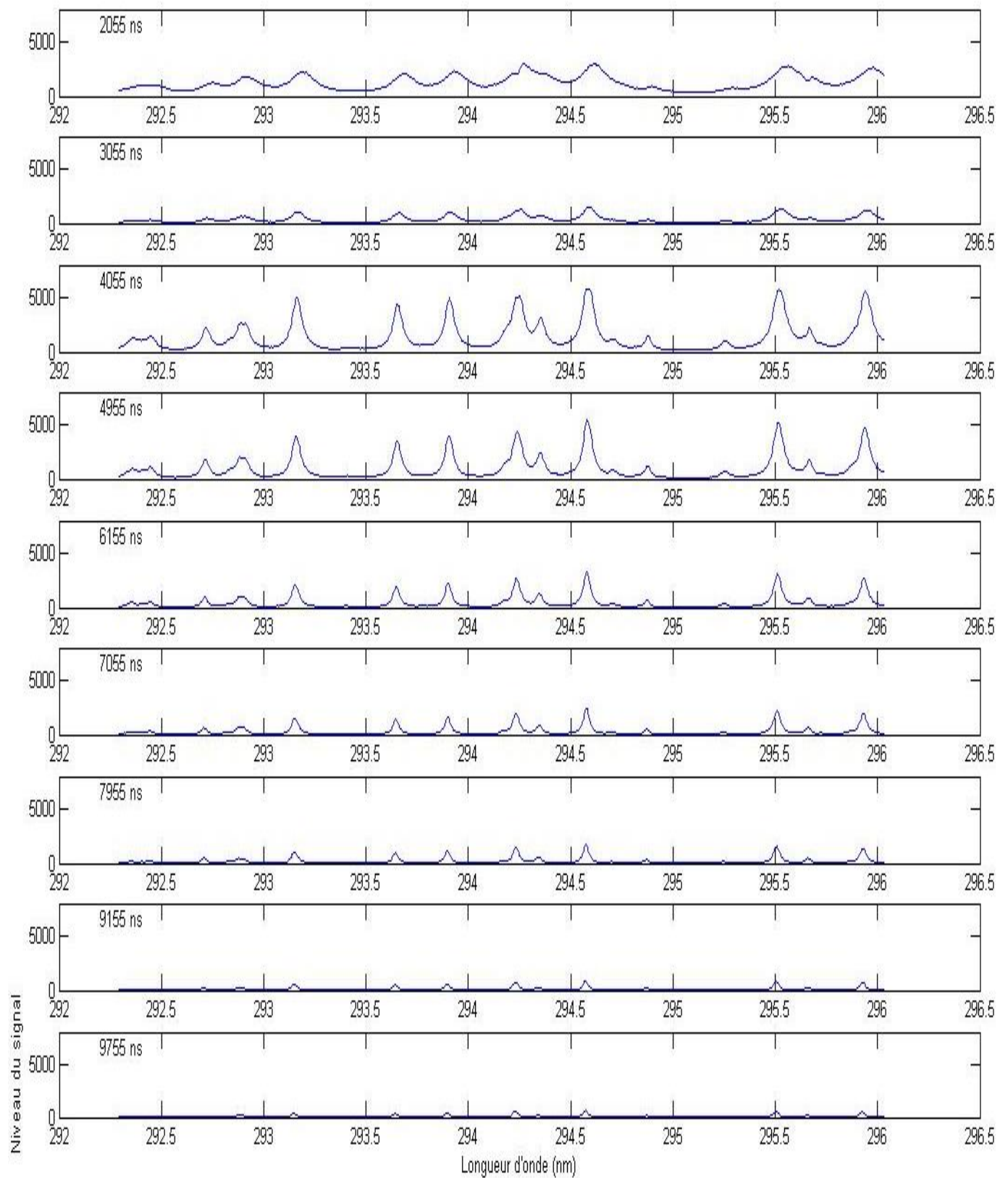


Figure 12 : Exemple de spectres obtenus avec une irradiancance de $1,53 \text{ GW/cm}^2$ et en $z=0,0 \text{ mm}$ sur une cible de Ti

La calibration de nos spectres correspond à la détermination de l'émissivité spectrale absolue, obtenue à partir d'une lampe de calibration. La Figure 13 (a) donne l'émissivité spectrale de la lampe de calibration $E_{\text{calib}}(\lambda)$ en fonction de la longueur d'onde. Pour chaque position du réseau, associée à une gamme de longueur d'onde λ , on note $I_{\text{calib}}(\lambda)$ le niveau du signal émis par la lampe de calibration et mesuré par le spectromètre. L'émissivité spectrale $E(\lambda)$ de nos spectres est obtenue par la relation (1) :

$$E(\lambda) = \frac{E_{\text{calib}}(\lambda)}{I_{\text{calib}}(\lambda)} \times I(\lambda) \quad (1)$$

avec $I(\lambda)$ le spectre brut enregistré qui correspond à un niveau du signal en fonction de la longueur d'onde.

La Figure 13 (b) donne l'évolution du facteur correctif en intensité $\frac{E_{\text{calib}}(\lambda)}{I_{\text{calib}}(\lambda)}$ en fonction de la position du réseau (donc du domaine de longueur d'onde).

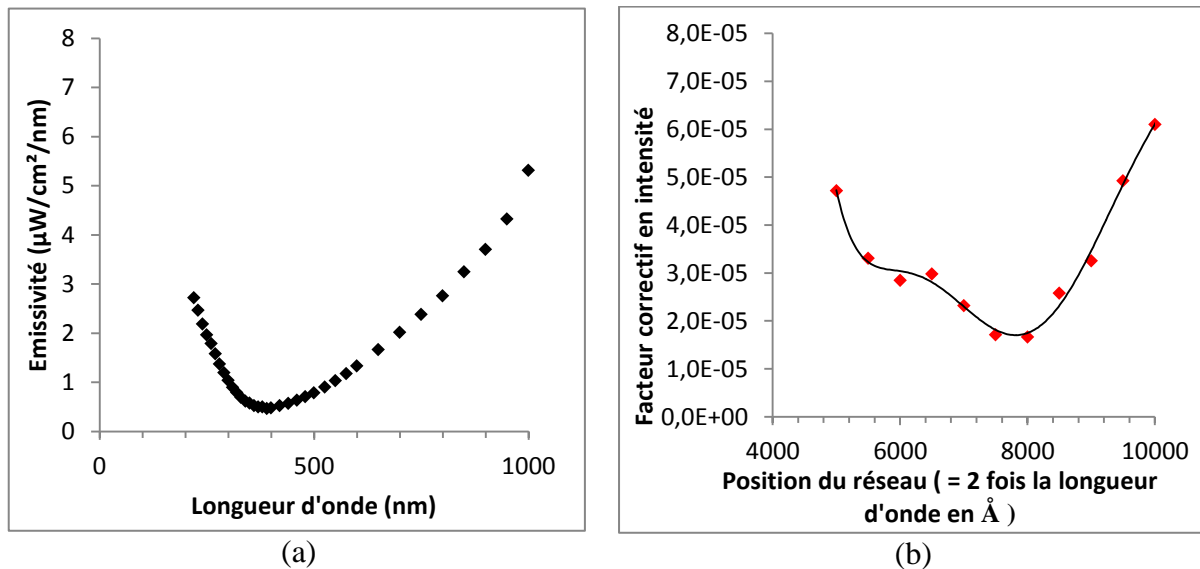


Figure 13 : (a) Courbe de référence de la lampe de calibration DH 2000,

(b) Facteur de correction en intensité en fonction de la position du réseau

L'étalonnage en longueur d'onde et la calibration en intensité ont été automatisés sous la forme d'un programme Matlab.

III - 2 - Profil de raies et réduction des données

L'étape suivante de l'analyse est d'extraire les caractéristiques de chaque raie sélectionnée, c'est-à-dire la longueur d'onde centrale, l'intensité et la largeur à mi-hauteur. Pour permettre une telle exploitation des spectres, on utilise un logiciel commercial Peakfit (Peakfit, 2003). A partir des spectres prétraités, Peakfit permet de détecter les raies obtenues et de soustraire le fond continu. Il réalise l'ajustement des spectres prétraités grâce à une méthode basée sur la minimisation des résidus entre le spectre expérimental et le spectre calculé.

Dans le cas d'une raie isolée, l'intensité est proportionnelle à l'aire sous le pic, une fois le fond continu soustrait. Ce sont ces caractéristiques des raies qui vont être utilisées pour calculer les paramètres physiques du plasma, tels que la température et la densité électronique. Une telle exploitation est possible si le plasma laser répond à certaines propriétés thermodynamiques.

III - 2 - 1. Conditions d'analyses d'un spectre

L'analyse d'un spectre est permise thermodynamiquement si deux conditions sont réunies. Les expériences de spectroscopie supposent l'existence de l'état thermodynamique local (ETL). De plus pour toutes les raies d'émission, le plasma doit rester optiquement fin (Griem, 1997).

Le plasma est à l'ETL, si les collisions entre les particules lourdes et les électrons sont dominantes par rapport aux processus radiatifs. Cette condition exige une densité électronique N_e dans le plasma assez élevée. La densité des électrons minimale qui permet d'obtenir l'ETL est donnée par le critère de McWhirter. Ce dernier est basé sur l'existence d'une densité électronique critique où le taux des collisions entre les particules lourdes et les électrons est dix fois supérieur aux processus radiatifs (McWhirter, 1965). Pour une différence d'énergie entre les niveaux des transitions observées de ΔE (en eV) et une température du plasma T , le critère d'existence de l'ETL est donné par l'équation (2) :

$$N_e \text{ (en cm}^{-3}\text{)} \geq 1.6 \cdot 10^{12} \sqrt{T} (\Delta E)^3 \quad (2)$$

Les densités électroniques mesurées dans les plasmas induits par irradiation laser de surface métallique sont comprises entre 10^{15} et 10^{17} cm^{-3} , soient des densités supérieures à la valeur critique définie par McWhirter (Aragon, 2008).

L'ETL se caractérise alors par une seule température pour toutes les espèces présentes dans le plasma, qui peut varier temporellement et spatialement. En raison de la nature transitoire de la plume plasma, l'ETL n'est pas garanti malgré un nombre de collisions importantes dans celle-ci (Barthélemy, 2005). Cependant, il sera considéré comme permanent au cours de nos mesures, afin de pouvoir cartographier la plume dans le temps par spectroscopie.

La seconde condition qui doit être satisfaite lors de l'acquisition des spectres est que le plasma soit optiquement fin dans les gammes spectrales utilisées (Cirisan, 2010). Enfin, l'auto-absorption des raies spectrales doit être évitée en choisissant des raies spectrales caractérisées par une probabilité de transition très faible et non reliées à l'état fondamental (Tableau 6).

III - 2 - 2. Intensité d'une raie

L'intensité d'une raie observée pour une transition entre deux niveaux n et m (de n à m) I_{nm} , est directement proportionnelle à la densité d'espèce au niveau n N_n , ce qui donne l'équation (3) :

$$I_{nm} = A_{nm} N_n h \nu_{nm} = A_{nm} N_n h \frac{c}{\lambda_{nm}} \quad (3)$$

avec A_{nm} la probabilité de transition du niveau n vers le niveau m , ν_{nm} la fréquence de la transition entre n et m et λ_{nm} la longueur d'onde correspondante.

Or dans un plasma à l'ETL, la population des deux niveaux d'énergie E_n et E_m est donnée par la distribution de Boltzmann (4) :

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} \exp\left(-\frac{E_n - E_m}{k_b T}\right) \quad (4)$$

avec N_n et N_m les densités de population (atomes ou ions) aux niveaux d'énergie n et m , g_n et g_m les dégénérescences, k_b la constante de Boltzmann et T la température du plasma.

On peut alors déterminer la population d'un niveau d'énergie n des atomes (ou des ions) N_n par rapport à la densité totale des espèces N dans le plasma (Griem, 1997). La population N_n est donnée par l'équation (5) :

$$N_n = N \frac{g_n}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_n}{k_b T}\right) \quad (5)$$

avec $Z(T)$ la fonction de partition donnée par (6)

$$Z(T) = \sum_k g_k \exp\left(-\frac{E_k}{k_b T}\right) \quad (6)$$

Où on somme sur tous les niveaux d'énergie des atomes (ou des ions).

En insérant dans l'équation (5) dans l'équation (3), on obtient l'équation (7) :

$$\ln\left(\frac{I_{nm}\lambda_{nm}}{A_{nm}g_n}\right) = -\frac{E_n}{k_b T} + \ln\left(\frac{hcN_n}{Z(T)}\right) \quad (7)$$

Le tracé de la droite $\ln\left(\frac{I_{nm}\lambda_{nm}}{A_{nm}g_n}\right) = f(E_n)$ nous donne la droite de Boltzmann, de pente $-\frac{1}{k_b T}$ grâce à laquelle on détermine la température T du plasma.

L'utilisation de raies provenant de niveaux d'énergie différents réduit l'incertitude sur la détermination de cette température. L'intensité des raies utilisées nous donne alors une première estimation de la température T du plasma. Cette température nous permet par suite, d'estimer la densité électronique du plasma. Pour déterminer cette densité, il faut s'intéresser au profil des raies obtenues. Un exemple de tracé de la droite de Boltzmann est donné dans la Figure 14.

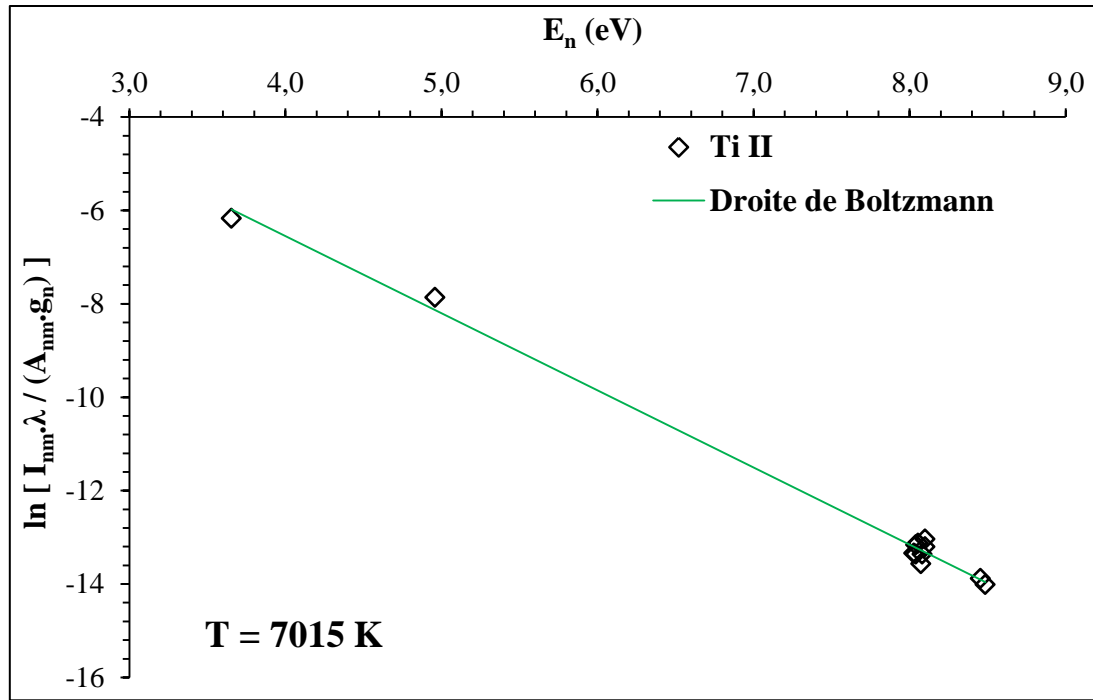


Figure 14 : Exemple de droite de Boltzmann tracée grâce aux raies du titane ionisé Ti II avec une irradiance laser de $1,53 \text{ GW/cm}^2$ et pour un délai de 4055 ns

III - 2 - 3. Profil de raies

La mesure de l'élargissement des raies d'émission peut donner accès à certains paramètres du plasma. Par exemple, l'élargissement par effet Stark donne accès à la densité électronique. Néanmoins, les raies peuvent être élargies simultanément par différents effets. Nous décidons de présenter dans ce paragraphe les différentes causes d'élargissement des raies. On se limite aux quatre élargissements qui contribuent principalement à l'élargissement des raies. D'après les travaux de Ma (Ma, 2012), on peut proposer un classement de ces élargissements en fonction de leurs causes, et donner l'ordre de grandeur de ces élargissements (Tableau 8).

L'élargissement naturel des raies est lié à la durée de vie d'un atome dans un état excité, qui est limitée dans le temps. Cette durée de vie est limitée par le fait qu'un atome dans un état excité peut se désexciter même en l'absence de rayonnement. L'émission spontanée des électrons est donc à l'origine de la l'élargissement naturel des raies. La contribution de l'élargissement naturel d'une raie $\omega_{naturel}$ s'exprime pour une transition entre les niveaux d'énergie de n à m par l'équation (8):

$$\omega_{naturel} = \frac{\lambda^2 A_{nm}}{2\pi c} \quad (8)$$

avec λ la longueur d'onde centrale, A_{nm} le coefficient d'Einstein d'émission spontanée et c la vitesse de la lumière. Par exemple, la raie du Ti I à $\lambda = 294,824$ nm, pour laquelle $A_{nm} = 9,3.10^7 \text{ s}^{-1}$ (Tableau 6), a un élargissement naturel $\omega_{naturel} = 4,3.10^{-6}$ nm. Pour définir le profil de nos raies, on négligera donc leurs élargissements naturels.

Type d'élargissement	Ordre de grandeur (nm)	Origine
Elargissement naturel	10^{-4}	Emission spontanée
Elargissement Doppler	10^{-3}	Agitation thermique
Elargissement Stark	10^{-2} à 10^0	Champ électrique ou densité électronique élevée
Elargissement instrumental	Fonction de la dispersion du système optique	Diffraction du réseau du spectromètre

Tableau 8 : Quatre types d'élargissements des raies des spectres d'émission du plasma (Ma, 2012)

L'élargissement par effet Doppler est dû à l'agitation thermique des atomes. Lorsqu'un atome émetteur se déplace à une vitesse relative v , l'observateur voit la longueur d'onde du photon émis diminuer d'un facteur v/c . inversement, le détecteur enregistre une longueur d'onde accrue lorsque l'atome s'éloigne à la même vitesse (Giroux, 2009). La contribution de l'élargissement par effet Doppler $\omega_{Doppler}$ s'exprime par l'équation (9) :

$$\omega_{Doppler} = \lambda_0 \times 7,16.10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (9)$$

avec λ_0 la longueur d'onde centrale de la raie, T la température de l'émetteur (en Kelvin) et M la masse relative (en u.m.a.). On considère des atomes de titane avec $M = 47,87$ g, la même raie de Ti I à $\lambda = 294,824$ nm, et une fonction d'appareil à $0,025$ nm. Pour que l'élargissement Doppler soit du même ordre de grandeur que l'élargissement instrumental, il faudrait une température T de l'ordre de $670\,000$ K, ce qui est totalement irréalisable. Pour définir le profil de nos raies, on négligera aussi leurs élargissements par effet Doppler (Giroux, 2009).

L'élargissement par effet Stark résulte de la perturbation d'un atome émetteur par les micro-champs électriques induit par les particules chargées se trouvant au voisinage de la première. Les particules chargées peuvent être des électrons et/ou des ions. Il dépend donc de la structure des atomes et de l'environnement de la particule chargée. Dans le cas de l'effet Stark quadratique, soit le cas d'atomes ou d'ions ayant au moins deux électrons, Griem a montré que l'élargissement par effet Stark dépend linéairement de la densité électronique N_e (Griem, 1997). Dans la littérature, il existe des valeurs mesurées de la largeur à mi-hauteur Stark des raies d'émission des différents éléments. Ainsi, grâce à la relation linéaire entre le paramètre Stark et la densité N_e , la détermination de la densité est possible grâce à l'équation (10) :

$$N_e = \frac{\omega_{Stark}^{mesuré}}{\omega_{Stark}^{Lit}} N_e^{Lit} \quad (10)$$

avec $\omega_{Stark}^{mesuré}$ la largeur à mi-hauteur Stark mesurée sur le profil de la raie enregistrée et ω_{Stark}^{Lit} la largeur à mi-hauteur Stark trouvée dans la bibliographie pour la densité électronique N_e^{Lit} .

Dans le cas des raies utilisées pour cette étude, ces grandeurs sont connus pour certaines d'entre elles (Tableau 6). On trouve dans la littérature les largeurs à mi-hauteur Stark des raies en fonction de la température (

Tableau 9) (Tankosic, 2001). Il faut donc adapter les coefficients Stark à la température du plasma calculée précédemment à l'aide de la droite de Boltzmann. On obtient alors une première estimation de la densité électronique N_e .

L'élargissement instrumental est dû à la dispersion du système optique et en particulier à la largeur de la fente du spectromètre. En pratique, il faut donc déterminer cette fonction d'appareil en fonction de la gamme spectrale des raies d'émission considérées et de la largeur de la fente. Pour cela nous avons utilisé une lampe Ar-Hg à basse pression, modèle HG1 de chez Ocean Optics. La lampe étant à faible pression, l'élargissement des raies de la lampe (élargissement collisionnel) est négligeable, seule la fonction d'appareil est à l'origine de l'élargissement des raies. Toutes les raies utilisées dont l'élargissement Stark est connu (Tableau 6), se trouvent dans le même domaine spectral, proche de la raie du mercure à

302,117 nm. Pour cette raie, nous avons estimé la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil qui est de 0,025 nm.

On vient de voir que le profil d'une raie résulte de la superposition de différentes origines. Dans le cas d'un plasma laser, le profil des raies résulte de la superposition de deux causes :

- la fonction d'appareil qui dépend du système optique, en particulier de la largeur de la fente du spectromètre, dont le profil peut être assimilé à une gaussienne
- et l'élargissement Stark, résultant du champ électrique induit par les charges présentes dans le plasma, qui dépend de la densité électronique, et dont le profil peut être assimilé à une lorentzienne.

Le profil résultant est un profil de Voigt, obtenu comme le produit de convolution de ces deux fonctions, soit d'un profil de Gauss avec un profil de Lorentz.

Le logiciel Peakfit nous permet d'appliquer un profil de Voigt aux spectres bruts calibrés (Peakfit, 2003). On relève alors l'intensité des raies qui nous donne une estimation de la température du plasma T grâce au tracé de la droite de Boltzmann. De plus, on relève la largeur à mi-hauteur des raies d'émission étudiées. Une fois la fonction d'appareil soustraite à cette donnée, on utilise la linéarité de la densité électronique avec les paramètres Stark pour calculer la densité électronique N_e du plasma à la température T .

$\lambda_{théo}$ (nm)	T (K)	w (Å)
293,110	5000	0,235
	10000	0,162
	20000	0,115
	30000	0,0995
	40000	0,0937
	50000	0,0916
293,853	5000	0,239
	10000	0,165
	20000	0,117
	30000	0,101
	40000	0,0947
	50000	0,0923
294,185	5000	0,241
	10000	0,167
	20000	0,118
	30000	0,102
	40000	0,0956
	50000	0,0931
295,199	5000	0,242
	10000	0,167
	20000	0,118
	30000	0,102
	40000	0,0958
	50000	0,0932
295,457	5000	0,277
	10000	0,191
	20000	0,138
	30000	0,122
	40000	0,116
	50000	0,114
295,879	5000	0,275
	10000	0,19
	20000	0,136
	30000	0,121
	40000	0,115
	50000	0,113

Tableau 9 : Paramètres Stark des raies du Ti II sous l'étude en fonction de la température pour une densité électronique N_e de $1.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Tankosic, 2001)

III - 2 - 4. Augmentation de la précision

En utilisant la distribution de Boltzmann, on peut écrire pour 2 et 1, l'équation (11) :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{g_1 A_1 \lambda_2}{g_2 A_2 \lambda_1} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{k_b T}\right) \quad (11)$$

Si on prend le logarithme népérien de chaque membre de l'équation (11), on obtient l'équation (12) :

$$\ln\left(\frac{I_1 \lambda_1}{g_1 A_1}\right) - \ln\left(\frac{I_2 \lambda_2}{g_2 A_2}\right) = -\frac{E_1 - E_2}{k_b T} \quad (12)$$

A partir de l'intensité des raies d'un atome (ou d'un ion), on peut déterminer la température du plasma en utilisant la droite de Boltzmann. Plus la gamme de niveaux d'énergie est importante, meilleure sera l'estimation. Cette précision peut encore être améliorée en comparant des raies de degrés d'ionisation successifs.

L'équilibre des populations entre deux niveaux d'ionisation consécutifs 2 et 1 d'un même atome est décrit par la loi de Saha. L'équation de Saha provient donc des relations entre les intensités des raies d'émission des deux états d'ionisation 2 et 1. En utilisant la loi de Saha (Griem, 1997), on peut écrire le même type d'équation que celle écrite avec la loi de Boltzmann. On obtient alors l'équation (13) (Yalcin, 1999) :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{g_1 A_1 \lambda_2}{g_2 A_2 \lambda_1} \cdot \frac{2(2\pi m_e k_b)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{1}{N_e} \cdot T^{3/2} \times \exp\left\{-\frac{E_1 - E_2 + E_{IP} - \Delta E}{k_b T}\right\} \quad (13)$$

avec m_e la masse électronique, h la constante de Planck, E_{IP} le potentiel d'ionisation de l'état le moins ionisé, ΔE la correction du potentiel d'ionisation due aux interactions dans le plasma entre particules chargées.

On peut alors tracer la droite de Saha-Boltzmann d'équation (14) :

$$\ln\left(\frac{I_1 \lambda_1}{g_1 A_1}\right)^* = \ln\left(\frac{N}{Z(T)}\right) - \frac{E_1^*}{k_b T} \quad (14)$$

avec

$$\ln \left(\frac{I_1 \lambda_1}{g_1 A_1} \right)^* = \ln \left(\frac{I_1 \lambda_1}{g_1 A_1} \right) - \ln \left\{ \frac{2(2\pi m_e k_b)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{1}{N_e} \cdot T^{3/2} \right\} \quad (15)$$

Et

$$E_1^* = E_1 + E_{IP} - \Delta E \quad (16)$$

Par rapport à la droite de Boltzmann, on modifie l'axe des abscisses (équation (16)) en ajoutant E_{IP} le potentiel d'ionisation de l'état le moins ionisé (6,828 eV) et en soustrayant ΔE la correction sur ce même potentiel (Griem, 1997). L'axe des ordonnées est modifié en soustrayant un terme d'entropie issu de la loi de Saha (troisième terme de l'équation (15)) (Yalcin, 1999).

Ainsi, à T et N_e calculés précédemment, on obtient une nouvelle valeur de température T puis par effet Stark quadratique une nouvelle valeur de N_e . Grâce à un programme Matlab, on itère la régression des droites de Saha-Boltzmann jusqu'à corrélation des valeurs de T et N_e .

Un exemple de tracé de la droite de Saha-Boltzmann est donné dans la Figure 15.

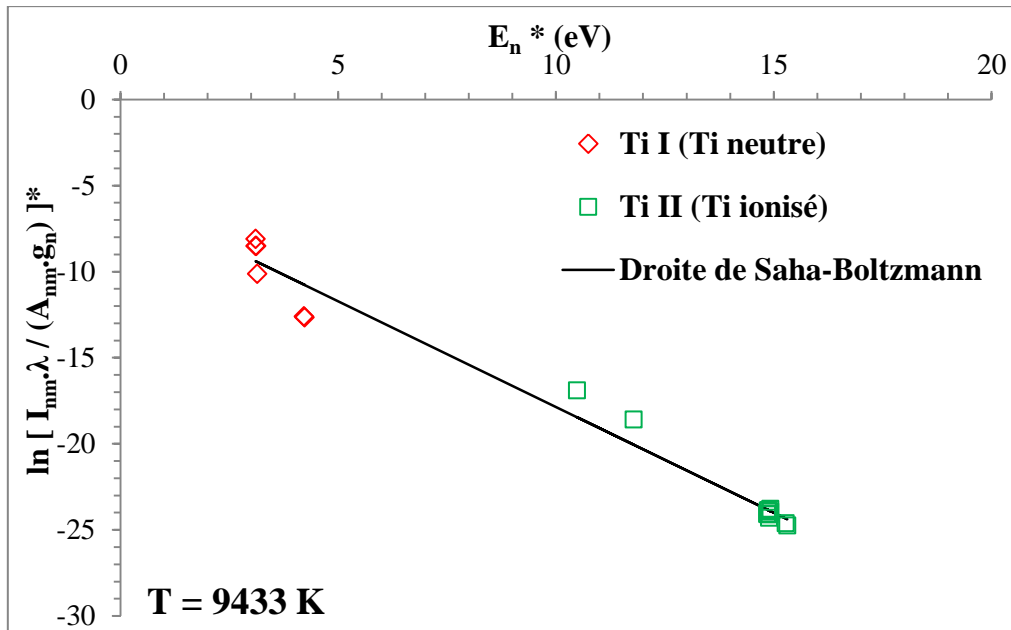


Figure 15 : Exemple de droite de Saha-Boltzmann tracée grâce aux raies du titane neutre Ti I titane ionisé Ti II avec une irradiance laser de $1,53 \text{ GW/cm}^2$ et pour un délai de 4055 ns

IV - Résultats expérimentaux et analyses de la spectroscopie d'émission

La configuration expérimentale choisie, le choix des raies d'émission à étudier et leurs caractéristiques nous ont permis de calculer les paramètres physiques du plasma formé par ablation laser d'une surface de titane.

Ainsi comme nous l'avons présenté dans le Tableau 7, nous avons effectué une étude temporelle sur la période 2 μ s à 25 μ s, soient 56 points de mesures. Cette analyse est décomposée en trois gammes temporelles: 2 - 4 μ s; 4 - 10 μ s et 5,5 - 25 μ s correspondant à des paramètres d'acquisition différents et adaptés à la baisse de luminosité du plasma au cours du temps. L'enregistrement d'un spectre pour une gamme temporelle est réalisé en continu. Le logiciel de la caméra permet de programmer une succession d'acquisitions réalisée avec des retards différents. De plus, un spectre correspond à la sommation d'une centaine d'acquisitions (afin de réduire le rapport signal sur bruit et d'optimiser le niveau du signal). L'étude spectrométrique est réalisée à chaque fois par l'acquisition de deux gammes spectrales (Tableau 6). Pour l'analyse de ces spectres, nous avons retenu dix-huit raies du titane (six du Ti I et douze du Ti II) dont ont été extraites les intensités et les largeurs de raie. Puis en utilisant la méthode présentée précédemment, basée sur l'ajustement simultané de la droite de Saha-Boltzmann et de l'élargissement Stark, on peut estimer les valeurs de la température du plasma T et sa densité électronique N_e .

IV - 1 - Résultats et interprétation des analyses

Premièrement, la signification des résultats obtenus va être discutée pour la valeur d'irradiance de 1,53 GW/cm², et pour une position de la fibre dite $z = 0,0$ mm où l'intensité du signal est maximale. Deux régions spectrales ont été étudiées en fonction du temps : la région [292 – 296] nm et la région [399 – 403] nm (Tableau 6). Les acquisitions ont été réalisées sur trois gammes temporelles 2 à 4 μ s, 4 à 10 μ s et 5,5 à 25 μ s. La première région spectrale présente donc essentiellement l'évolution de Ti II au cours du temps. Elle est constituée de dix raies du Ti II, et de deux raies du Ti I. La seconde région présente des raies plus isolées et l'analyse se fait à partir de quatre raies du Ti I et deux raies du Ti II.

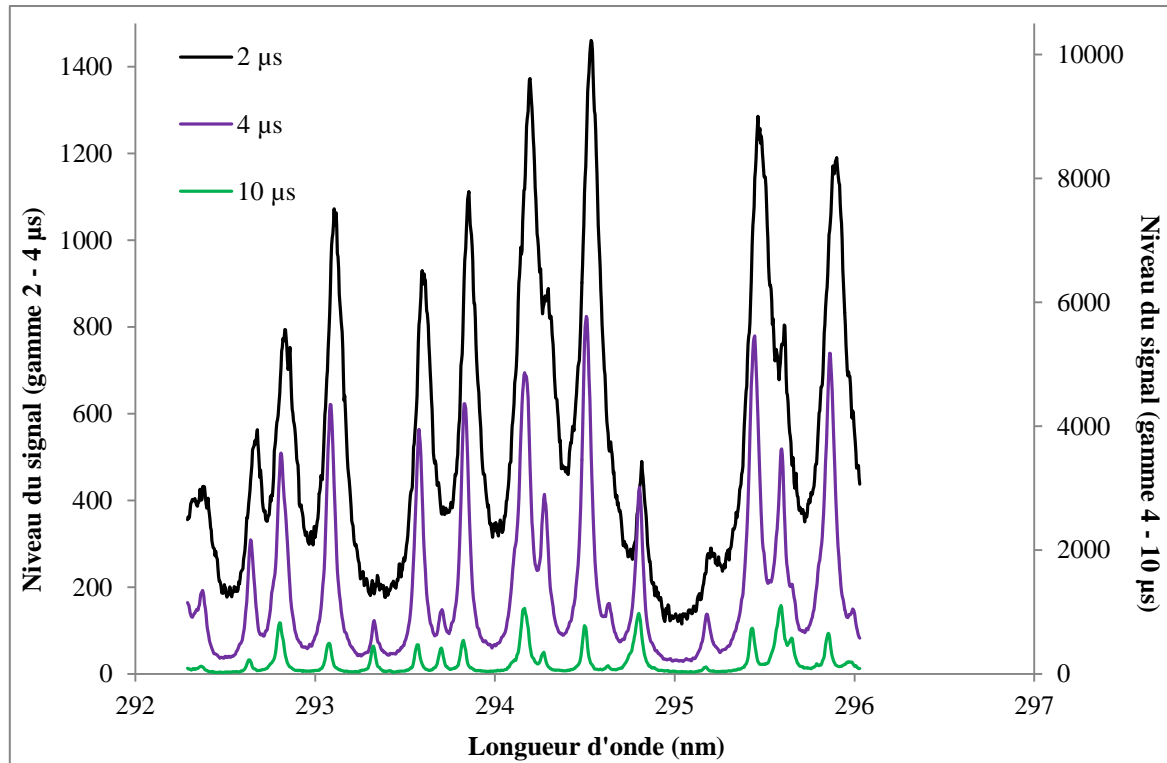


Figure 16 : Evolution du spectre dans la région [292 – 296] nm

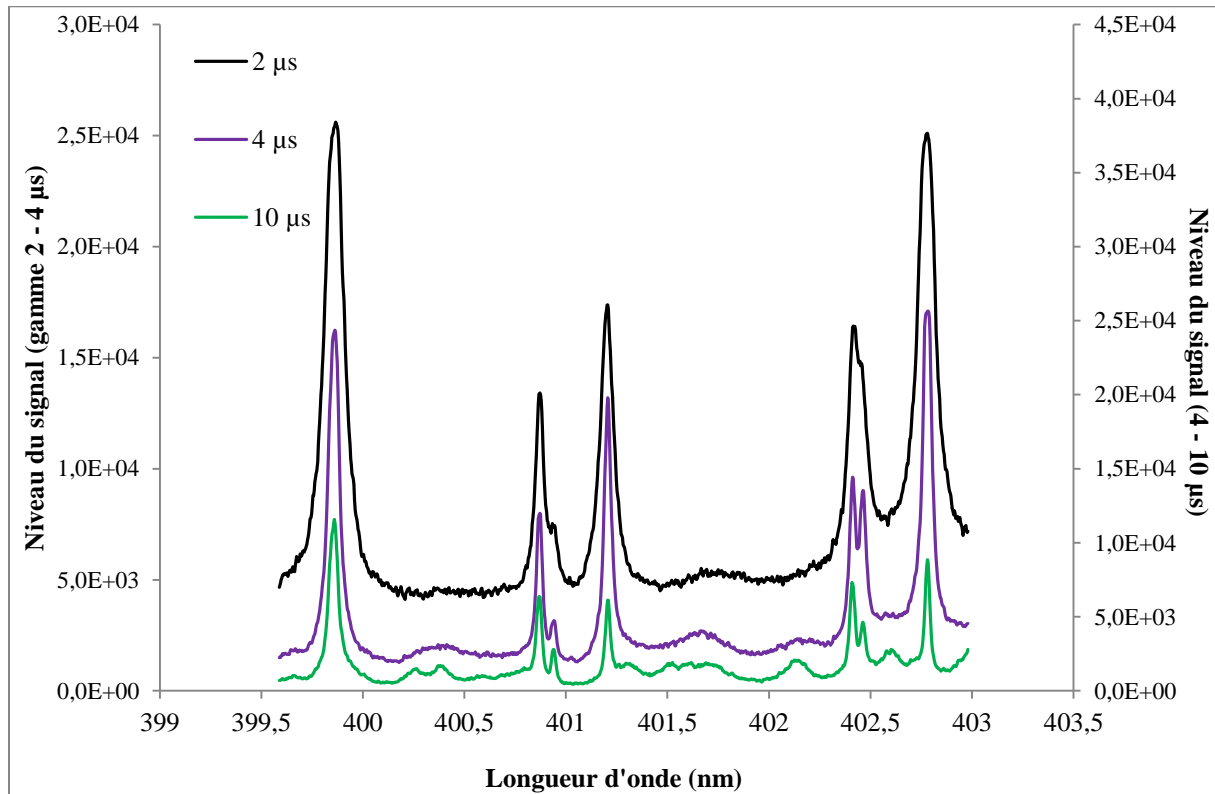


Figure 17 : Evolution du spectre dans la région [399 – 403] nm

Sur la Figure 16 et la Figure 17, nous observons le spectre de la région [292 – 296 nm] et celui de la région [399 – 403 nm] pour trois instants différents. On constate qu'à l'instant 2 μ s, les raies sont encore très larges et le fond continu est important. Puis, au cours du temps, le fond continu diminue, l'intensité et la largeur des raies diminuent également. On observe alors une meilleure séparation des raies.

Ces spectres ont été enregistrés pour deux gammes de temps avec deux temps d'acquisition différents. Dans la gamme 2 à 4 μ s, le signal étant beaucoup plus important, nous avons utilisé un temps d'intégration de 200 ns, alors que pour la gamme suivante, le temps d'intégration est de 300 ns (Tableau 7). C'est pourquoi, afin de comparer les raies nous présentons les spectres de ces deux gammes avec une échelle des ordonnées différente. Les deux gammes temporelles possèdent un spectre en commun acquis pour un délai de 4 μ s. Les Figure 18 et Figure 19 présentent ce spectre commun aux deux gammes. Nous avons adapté l'échelle des ordonnées afin de comparer ces deux spectres. On constate alors une assez bonne reproductibilité de ces deux spectres. Cependant, sur la Figure 18, on observe quelques légères fluctuations au niveau du rapport de hauteur des raies du Ti II et du Ti I, et même des fluctuations au niveau des rapports de hauteur du Ti II. Dans le cas de la Figure 19, la superposition des raies du Ti II est garantie alors que de légères fluctuations sont observées pour le Ti I, ainsi que pour la hauteur du bruit de fond.

L'analyse des spectres réalisés sur les deux régions spectrales entre 2 et 25 μ s permet de constater la présence simultanée des raies des deux degrés d'ionisation du titane. Ainsi, pour tous ces instants, nous avons utilisé les mêmes raies du Ti I et du Ti II pour les calculs, ce qui signifie que le titane neutre et le titane ionisé persistent ensemble dans la plume pour l'ensemble des gammes temporelles. Le calcul de la température et de la densité électronique est possible sur toute la gamme temporelle explorée.

L'étude de l'élargissement des raies permet de déterminer la densité électronique du plasma. La Figure 20 présente l'évolution de cette densité en fonction du temps. On observe une forte décroissance de ce paramètre pendant les dix premières microsecondes. La densité électronique décroît d'un facteur 5, passant de $2,5 \cdot 10^{17}$ à $5,0 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} . Ensuite cette valeur semble tendre vers une valeur seuil.

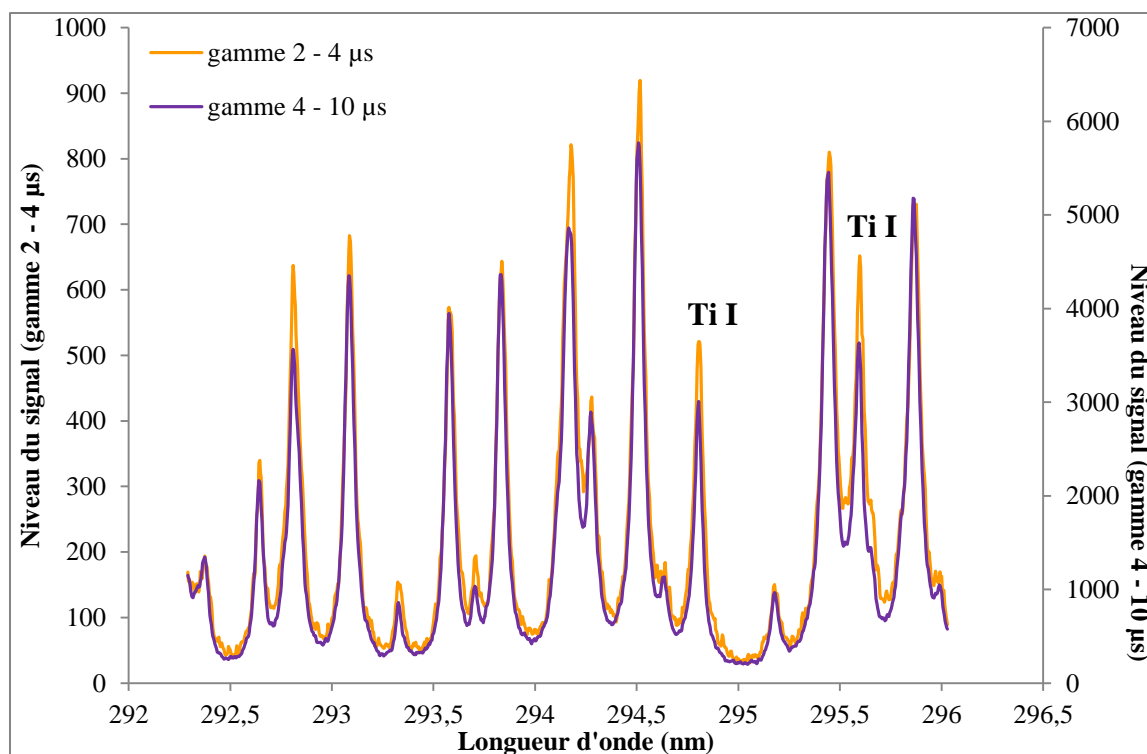


Figure 18 : Spectres de la région [292-296 nm] acquis à l'instant 4 μs pour les deux gammes temporelles d'acquisition

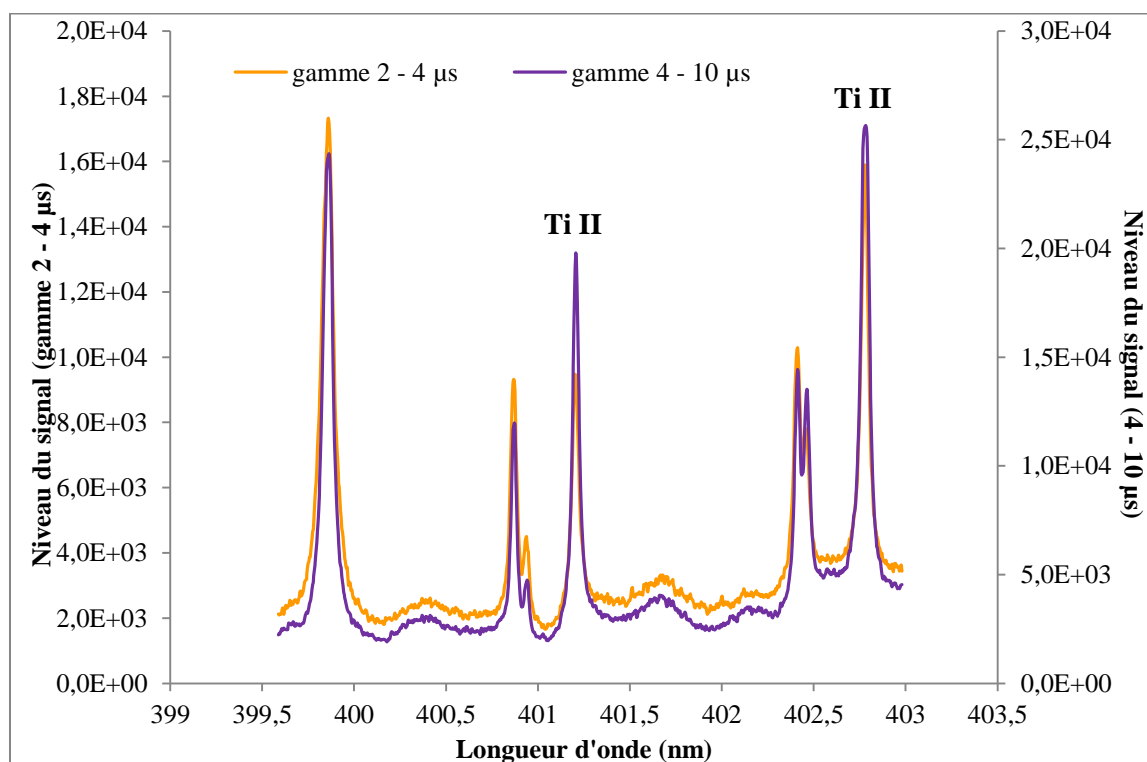


Figure 19 : Spectres de la région [399 - 403 nm] acquis à l'instant 4 μs pour les deux gammes temporelles d'acquisition

La détermination de la température est réalisée grâce au rapport des intensités des raies du spectre. La Figure 21 présente l'évolution de la température en fonction du temps. On observe un comportement similaire à celui de la densité, avec une décroissance de la valeur de température estimée, puis une évolution vers un seuil. Pour une gamme temporelle donnée, l'évolution de la température semble cohérente. Néanmoins, entre chaque gamme temporelle explorée, on observe des discontinuités. La comparaison de deux spectres réalisés aux mêmes instants (Figure 16 et Figure 17) montre une reproductibilité relativement correcte. Nous avons observé quelques différences dans les rapports de hauteur de raies mais on peut se demander si ces différences peuvent justifier de tels écarts. Les aspects expérimentaux peuvent expliquer des fluctuations dans le profil des spectres : fluctuations des caractéristiques du faisceau au cours du temps, modification de l'état de surface de la cible, ... Des différences peuvent provenir de la réduction des données lors de l'ajustement des spectres.

L'estimation de la température à partir du rapport des intensités des raies exige la validité des hypothèses de l'équilibre thermodynamique local (ETL). X. Bai a montré que dans le cas de l'aluminium, ces conditions d'équilibre sont valables pour les premiers instants (Bai_b, 2014). Elle estime la validité de l'état thermodynamique local sur 5 μs . Dans notre cas, cette validité peut être évaluée grâce au calcul du critère de McWriter (équation (2)). A partir des résultats obtenus pour 2 μs , cette condition est vérifiée puisque la densité électronique obtenue est de $3.10^{17} \text{ cm}^{-3}$, supérieure au seuil donné par ce critère de $2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Nous avons observé que la densité électronique décroît jusqu'à $5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$, ce qui correspond à un retard de 10 μs . Dans ce cas, la valeur de la densité est proche du seuil donné par le critère. Ainsi, on peut expliquer la valeur seuil observée sur les courbes de densité et de température, comme illustrant la fin de la validité de l'équilibre thermodynamique local. Au-delà de ces instants, la température réelle est inférieure à celle estimée en utilisant la droite de Saha-Boltzmann. Dans ce cas, X. Bai a montré que l'estimation de la température doit se faire grâce aux molécules, comme AlO dans le cas de l'aluminium (Bai_b, 2014).

Après 5 - 10 μs , on observe sur nos courbes une zone constante. Même si ce résultat n'est plus représentatif de la température. Il montre néanmoins que le rapport de raies reste constant avec la diminution des intensités des raies au cours du temps. Ce résultat présente un intérêt dans le cas d'analyses LIBS, qui permet de déterminer des concentrations en éléments à partir des rapports de raies. La constance des rapports de raie peut permettre d'utiliser des temps d'acquisition du spectre relativement longs.

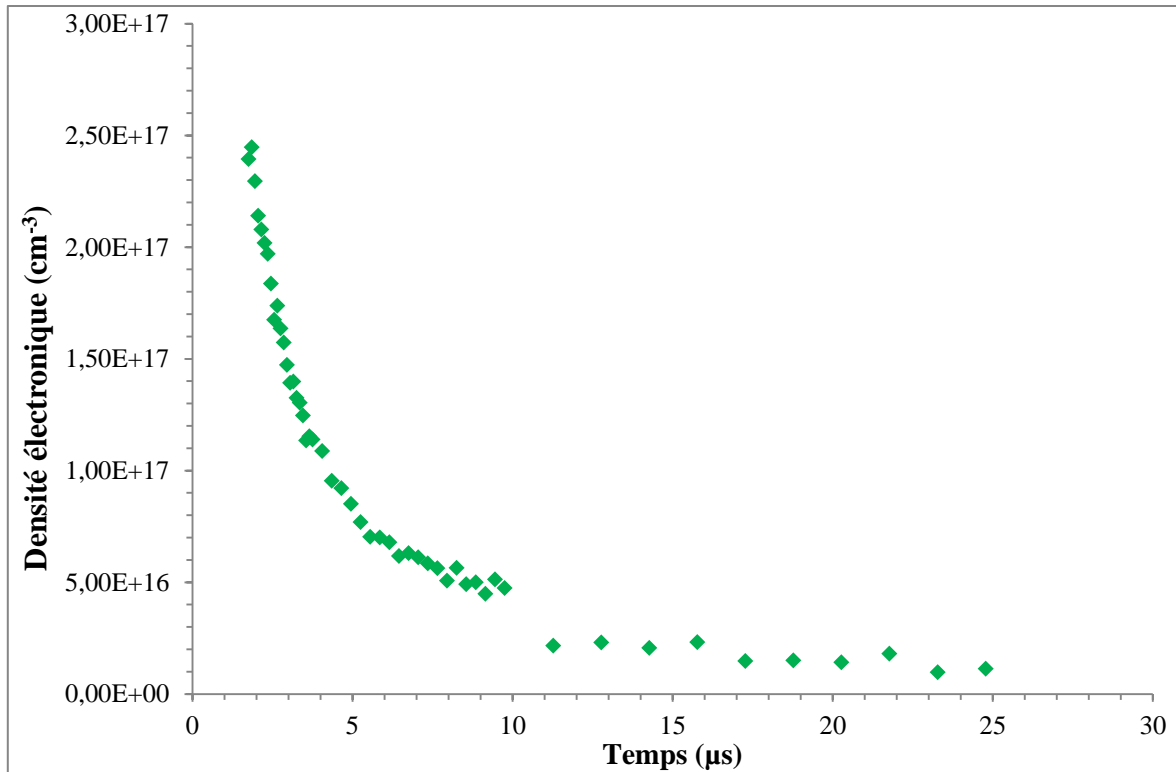


Figure 20 : Evolution temporelle de la densité électronique du plasma induit par laser sur une cible de titane pour une irradiances laser de 1,53 GW/cm²

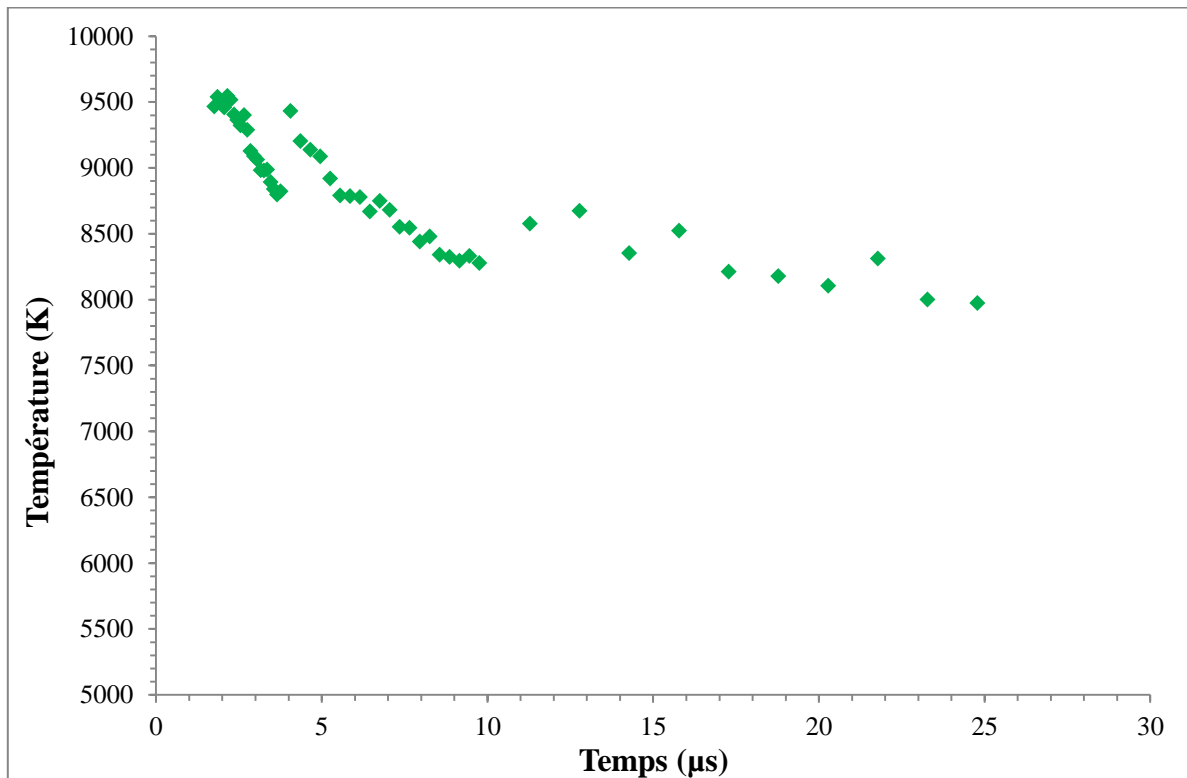


Figure 21 : Evolution temporelle de la température du plasma induit par laser sur une cible de titane pour une irradiances laser de 1,53 GW/cm²

Dans la suite de cette étude nous allons donc nous concentrer sur la gamme temporelle pour laquelle les conditions de l'ETL sont vérifiées, assurant une validité de l'estimation des paramètres du plasma. Utilisant cette méthodologie permettant de tracer l'évolution temporelle de la température et de la densité électronique, nous avons réalisé deux gammes d'étude paramétrique: l'étude de l'influence de l'irradiance et l'étude de l'évolution de ces grandeurs physiques avec la hauteur.

IV - 2 - Influence de l'irradiance sur la température et densité électronique du plasma

Cette étude est réalisée dans le cas du traitement d'une surface de titane à l'aide du laser Brilliant b. Nous avons positionné la fibre à une hauteur ($z = 0$ mm) optimisant l'intensité du signal. Afin d'étudier l'influence de l'irradiance, nous avons testé trois irradiances: $1,53 \text{ GW/cm}^2$, $3,71 \text{ GW/cm}^2$ et $5,91 \text{ GW/cm}^2$ (soient $7,65$, $18,55$ et $29,55 \text{ J/cm}^2$).

La Figure 22 présente l'évolution de la densité électronique en fonction du temps pour les trois irradiances. On observe une évolution similaire avec une décroissance très rapide de type exponentielle pendant les dix premières microsecondes. Ensuite, cette valeur reste constante. On constate tout de même des différences au niveau de la densité maximale observée. Cependant, ces fluctuations peuvent s'expliquer par les incertitudes sur la mesure des élargissements. Au début, les raies sont très larges, ce qui implique un recouvrement possible des raies et donc une indétermination au niveau de la largeur à mi-hauteur.

Comme nous l'avons justifié précédemment, l'estimation des températures ne peut que se faire durant les premières microsecondes. Dans le cas de l'étude de l'aluminium, X. Bai a montré que la décroissance de la température est exponentielle (Bai_b, 2014). C'est pourquoi, dans la suite, nous avons représenté l'évolution de la température avec une échelle des ordonnées en semi-log. La Figure 23 présente une telle évolution.

Lorsque l'irradiance passe de $1,53$ à $3,71 \text{ GW/cm}^2$, les températures du plasma augmentent. Ensuite, l'évolution de ces grandeurs est à peu près similaire pour les fortes irradiances ($3,71$ et $5,91 \text{ GW/cm}^2$). On suppose alors que dans ce cas, une augmentation de puissance ne génère pas une augmentation de la température et de la densité électronique, mais simplement une augmentation de l'énergie rayonnée.

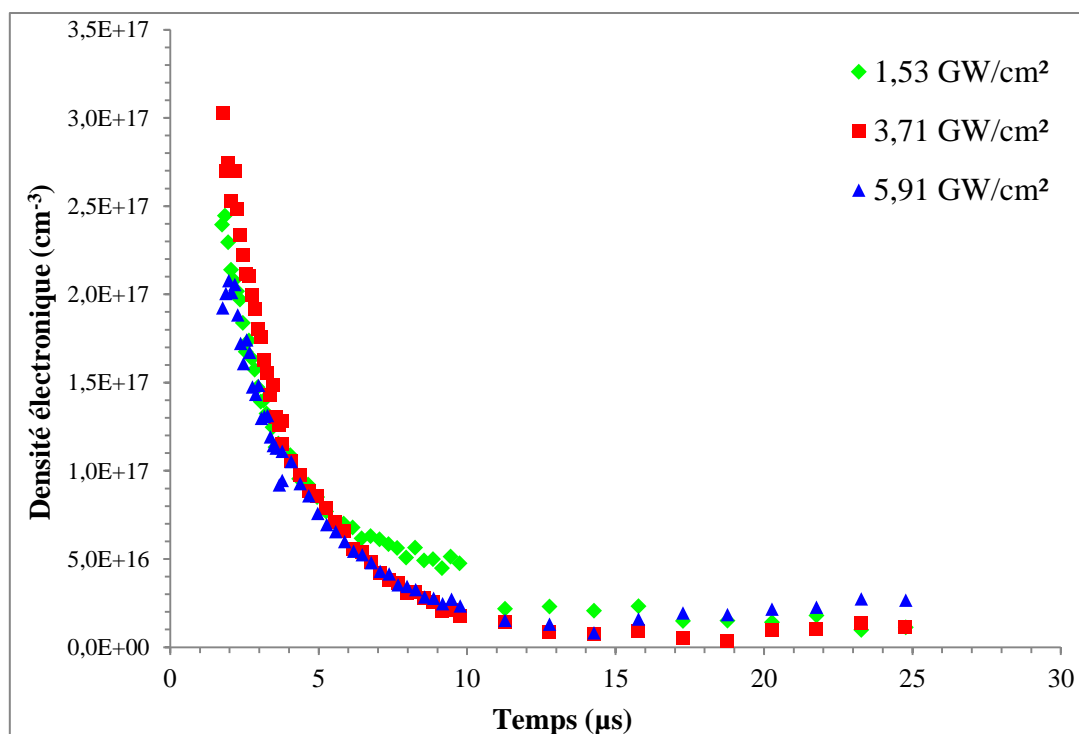


Figure 22 : Evolution temporelle de la densité électronique du plasma induit par laser sur une cible en titane pour différents irradiances lasers

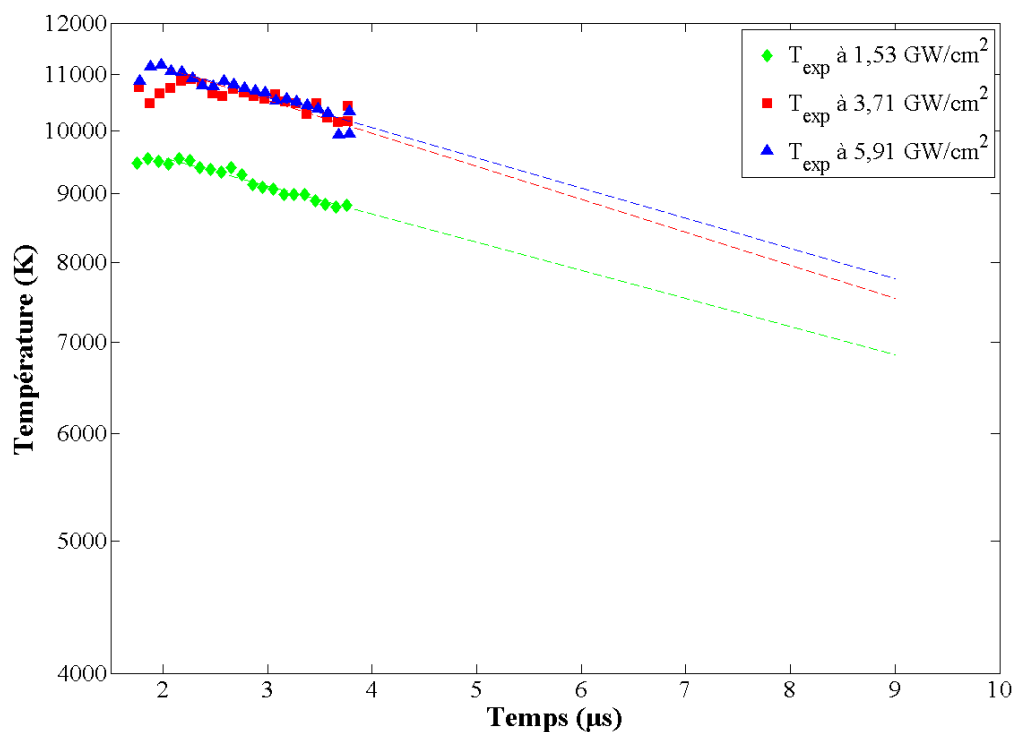


Figure 23 : Evolution temporelle de la température du plasma induit par laser sur une cible en titane pour différents irradiances lasers

La température aux temps longs est estimée grâce à celle aux temps les plus courts, l'ETL étant à ces instants validé. L'évolution des températures aux temps les plus courts étant linéaire dans une échelle semi-log, on peut donc estimer que la décroissance temporelle de la température est effectivement exponentielle. Pour estimer des températures à des instants ultérieurs, on peut alors faire une extrapolation de cette courbe, représentée en pointillée sur la Figure 23. Cependant, il ne faut pas extrapoler pour des instants trop longs puisque il se crée des mécanismes de recombinaison électron-ion au cours du refroidissement du plasma, puis la formation de molécules au bout d'une dizaine de microseconde (Ma, 2012).

IV - 3 - Profil en hauteur de la température et de la densité électronique du plasma

Cette seconde étude a comme objectif d'étudier l'évolution spatiale des paramètres physiques du plasma. L'étude est réalisée avec une irradiane de $1,53 \text{ GW/cm}^2$. Nous avons fait varier verticalement la position z de la fibre de collecte de l'information, afin d'étudier l'influence de la hauteur h dans la plume sur une étendue de 2,4 mm. Les Figure 24 et Figure 25 présentent l'évolution temporelle de la densité électronique et de la température pour différentes hauteurs dans le plasma. Le grandissement du système optique étant de 2, la hauteur visualisée dans la plume est $h = 2 \times z$. Le pas de l'étude est donc de 0,4 mm, ce qui correspond au diamètre de la zone observée par la fibre (460 μm). La position $z = 0 \text{ mm}$ est définie au maximum de l'intensité du signal. La position en $z = -0,4 \text{ mm}$ correspond à la position limite d'acquisition du signal, qui peut correspondre à la surface de la cible. En dessous de cette position, le signal décroît fortement.

On observe le même type de comportement que dans l'étude précédente, avec une décroissance rapide durant une durée de l'ordre de 10 μs . La densité électronique décroît en fonction du temps mais on ne constate pas de différence significative en fonction de la hauteur du plasma sondée, sachant qu'au-delà de 2,4 mm on ne capte plus de signal. Par ailleurs, les courbes des températures nous donnent un ordre de grandeur de la température du plasma, mais son évolution en fonction de la hauteur du plasma est difficile à interpréter. Pour une analyse plus aisée, il faut comparer les mesures en spectrométrie à un suivi dynamique de la plume par imagerie. En effet, ces deux diagnostics sont des techniques complémentaires : la spectrométrie via le déplacement de la fibre est une analyse locale alors que l'imagerie nous

donne une vision globale en deux dimensions du plasma. L'expérience d'imagerie et ces résultats seront présentés dans le chapitre suivant.

Pour essayer d'analyser les évolutions de la densité électronique et de la température en fonction du profil axial du plasma, on peut suivre l'évolution de l'intensité des raies des espèces en fonction du temps pour différentes hauteurs du plasma.

Les Figure 26 et Figure 27 donnent respectivement l'évolution de l'intensité d'une raie du titane neutre (Ti I) et l'évolution de l'intensité d'une raie du titane ionisé (Ti II). On choisit ici de présenter l'évolution d'une seule raie pour chaque espèce. Néanmoins, on observe des comportements similaires pour toutes les raies des deux espèces au cours du temps. Pour une hauteur de plasma $h = 0,0$ mm, l'intensité des raies diminue fortement jusqu'à $6,7 \mu\text{s}$, ensuite la hauteur de raie est assez stable. Pour des hauteurs $h = 0,8$ et $1,2$ mm, l'amplitude des raies semble augmenter, être maximum autour de 4 à $6 \mu\text{s}$, puis diminuer jusqu'à $8 - 9 \mu\text{s}$. Ce retard peut s'expliquer par l'expansion du plasma dans le gaz ambiant. Pour des hauteurs supérieures, l'amplitude des raies est beaucoup plus faible. On peut faire l'hypothèse que cette différence d'intensité des raies résulte d'une différence de concentration de matière en fonction de la hauteur. La matière semble être localisée sur une hauteur d'environ 2 mm au-dessus de la surface.

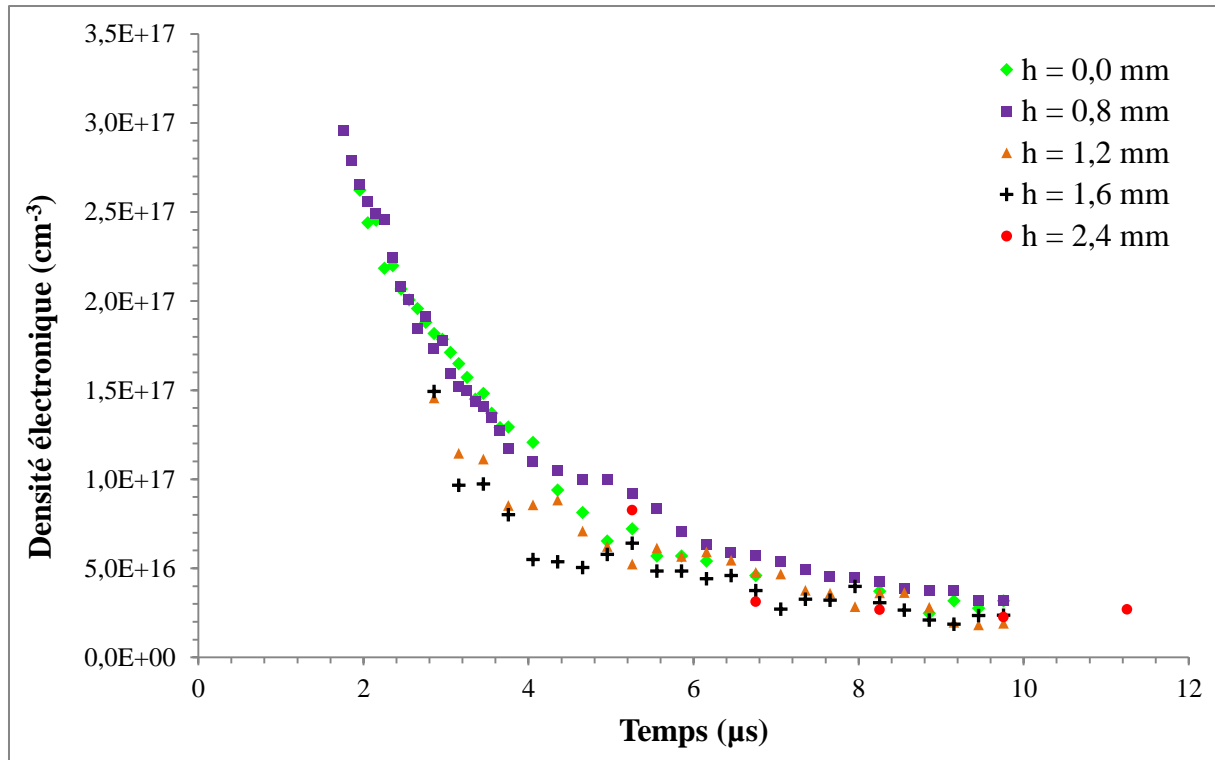


Figure 24 : Evolution temporelle de la densité électronique du plasma induit par laser ($1,53 \text{ GW/cm}^2$) sur une cible de titane en fonction de la hauteur sondée du plasma

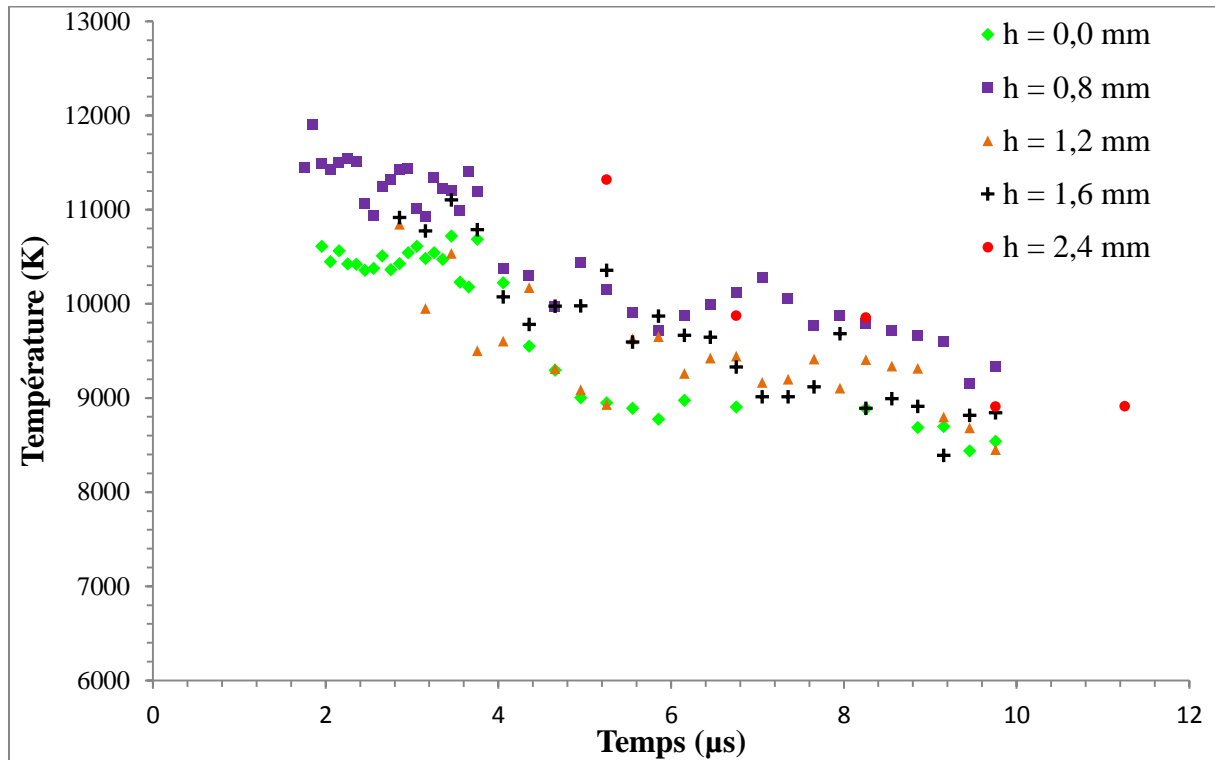


Figure 25 : Evolution temporelle de la température du plasma induit par laser ($1,53 \text{ GW/cm}^2$) sur une cible de titane en fonction de la hauteur sondée du plasma

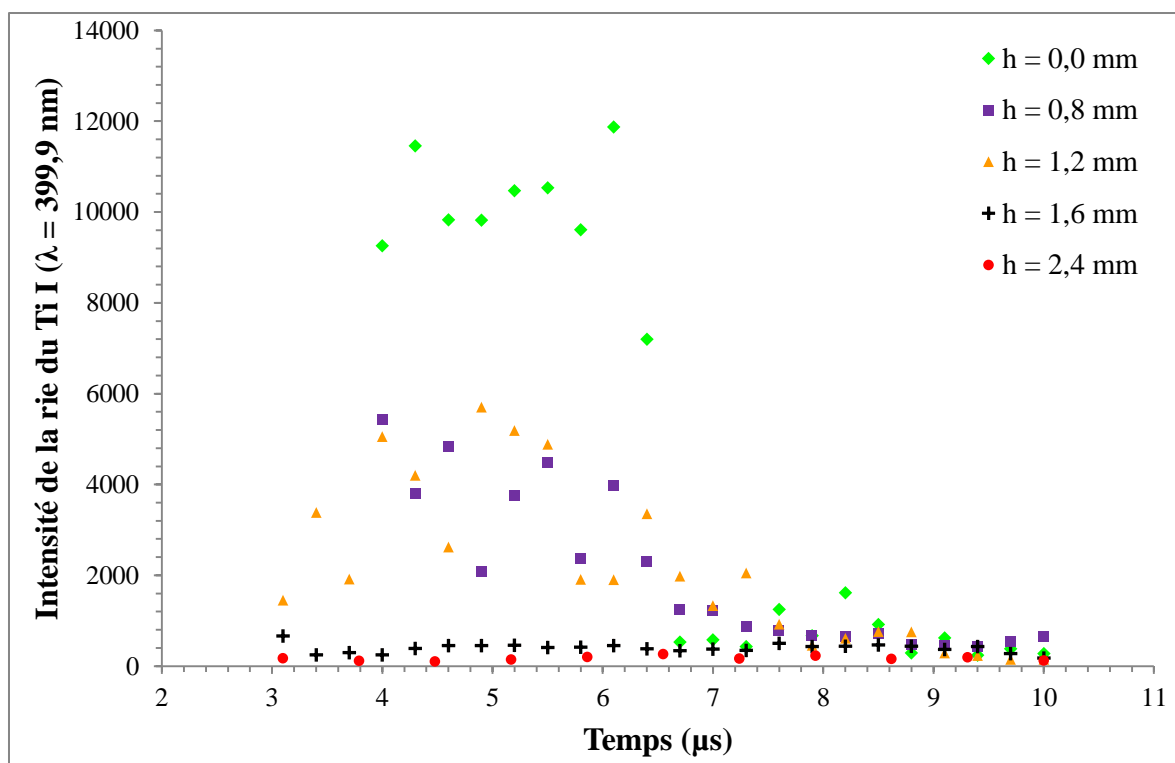


Figure 26 : Evolution temporelle de l'intensité d'une raie du Ti neutre ($\lambda = 399,9 \text{ nm}$) pour différentes hauteurs dans le plasma

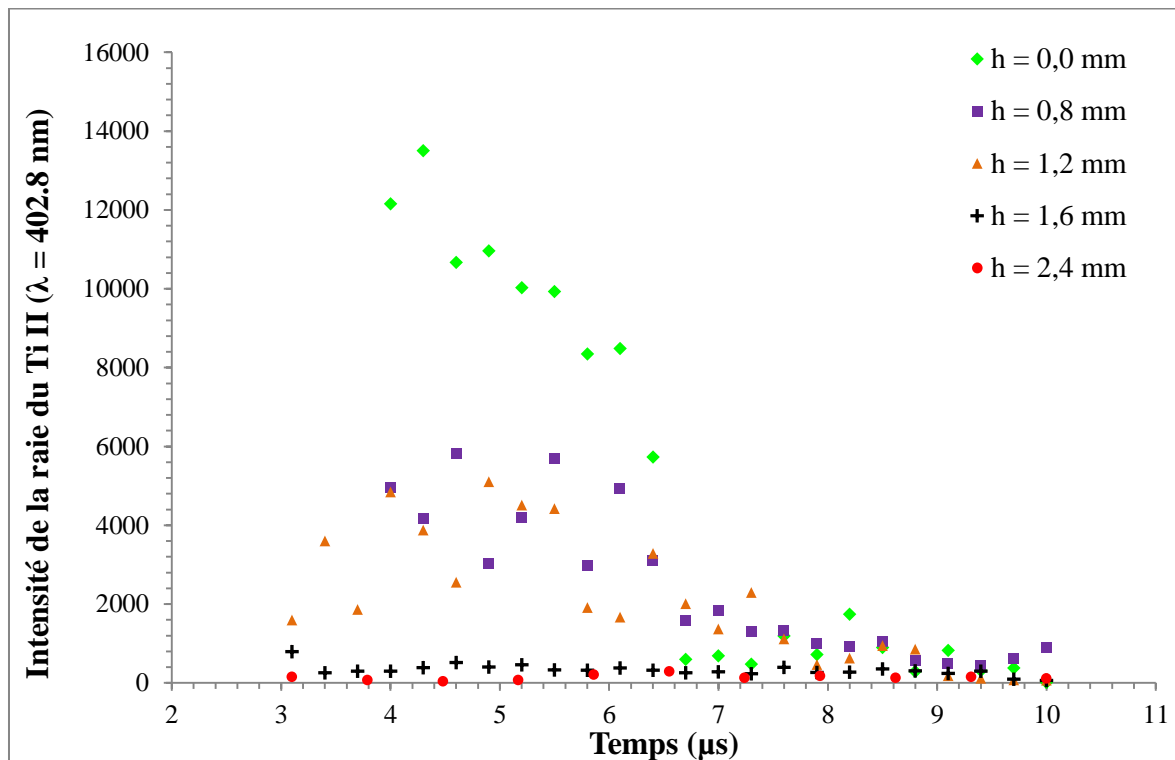


Figure 27 : Evolution temporelle de l'intensité d'une raie du Ti ionisé ($\lambda = 402.8 \text{ nm}$) pour différentes hauteurs dans le plasma

V - Conclusion

Dans le cadre de cette étude nous avons mis au point une expérience d'analyse spectrométrique. Dans ce chapitre nous avons présenté dans une première partie la chaîne acquisition du signal: un système optique permet de collecter une partie du rayonnement du plasma pour le guider via une fibre optique vers la fente d'entrée d'un spectromètre. Ce spectromètre est constitué d'un monochromateur Czerny-Turner, de focale 1,33 m et équipé d'un réseau 2400 traits/mm et d'un détecteur CCD intensifié qui permet l'acquisition avec un temps intégration court. On peut ainsi réaliser une étude temporelle du plasma qui nécessite cependant une synchronisation avec l'impulsion laser et une gestion des retards.

Ensuite nous avons présenté la chaîne de traitement et de réduction des données spectroscopiques: à partir du signal enregistré on doit extraire les paramètres spectroscopiques qui sont la longueur d'onde caractéristique de l'élément atomique et de son état d'ionisation, l'intensité calibrée et la largeur de raies. Ces deux derniers paramètres permettent ensuite l'extraction des paramètres physiques du plasma, c'est-à-dire une estimation de la température et de la densité électronique en utilisant la méthode de la droite de Saha-Boltzmann et l'analyse de l'élargissement Stark.

Une application est ensuite présentée dans le cas du traitement d'une surface de titane à l'aide du laser Brilliant b. Une étude temporelle de la température et de la densité électronique pour différentes valeurs d'irradiance est réalisée sur la période 2 μ s à 25 μ s. L'analyse est effectuée à partir des spectres obtenus dans deux régions spectrales permettant de visualiser la présence et l'évolution temporelle du titane neutre et ionisé. On observe le même type d'évolutions de la température et de la densité électronique pour toutes les irradiances, avec une décroissance rapide de type exponentielle, qui peuvent s'expliquer par l'expansion du plasma dans l'air (détente adiabatique). Les plumes obtenues avec les deux plus fortes irradiances ont des comportements similaires en température. Pour la plus faible irradiance, la température est plus basse et décroît plus lentement. On fournit ici moins de puissance à la cible, donc celle-ci est moins chauffée, tout comme le plasma. L'écart de température par rapport à l'instant initial est donc plus faible. Dans le cas de la densité électronique, son évolution est identique pour les trois valeurs d'irradiance testées.

Enfin, une étude est présentée en fonction de la hauteur de plasma sondée par la fibre optique. La densité électronique semble être homogène sur la zone étudiée, c'est-à-dire

2,4 mm. L'estimation des températures donne des résultats diffus. Mais l'analyse spectrale révèle une diminution de l'intensité des raies spectrales avec la hauteur. On peut donc penser à une localisation des espèces proche de la surface. Cette hypothèse doit être validée par l'imagerie (Chapitre 3).

Chapitre 3 : Analyse globale de la plume formée par irradiation laser d'une plaque de titane : Suivi dynamique par imagerie spectrale

CHAPITRE 3 ANALYSE GLOBALE DE LA PLUME FORMEE PAR IRRADIATION LASER D'UNE PLAQUE DE TITANE : SUIVI DYNAMIQUE PAR IMAGERIE SPECTRALE.....	85
I - CONFIGURATION DU SYSTEME EXPERIMENTAL	86
I - 1 - SOURCE LASER	87
I - 2 - CAMERA ICCD : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU DETECTEUR.....	88
I - 3 - SYSTEME DE COLLECTE DE L'INFORMATION	89
I - 4 - SYNCHRONISATION DU SIGNAL.....	90
II - PROCEDURE D'ACQUISITION ET TRAITEMENT DES IMAGES	91
II - 1 - CHOIX DES FILTRES INTERFERENTIELS	91
II - 2 - VALIDATION DU CHOIX DES FILTRES INTERFERENTIELS.....	93
II - 3 - CHOIX DES DELAIS ET ENREGISTREMENTS DES SERIES D'IMAGES.....	96
II - 4 - TRAITEMENT ET EXPLOITATION DES SERIES D'IMAGES.....	98
III - PRESENTATION ET ANALYSES DES RESULTATS DE L'IMAGERIE SPECTRALE	99
III - 1 - STRUCTURE DE LA PLUME PLASMA	99
III - 2 - COMPARAISONS AVEC LES DONNEES OBTENUES EN SPECTROSCOPIE.....	104
III - 3 - COMPARAISON AVEC DES ANALYSES SPECTROSCOPIQUES EN CONDITION LIBS : DETECTION DE BANDES MOLECULAIRES	111
III - 4 - BILAN INTERMEDIAIRE DES RESULTATS OBTENUS AVEC LE LASER BRILLIANT B	112
IV - APPLICATIONS AUX LASERS INDUSTRIELS.....	113
IV - 1 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL	114
IV - 2 - ANALYSES DES RESULTATS ET COMPARAISON AVEC LA SPECTROSCOPIE	115
V - CONCLUSION.....	120

Classiquement, l'imagerie rapide par caméra CCD intensifiée permet d'observer le développement spatio-temporel du plasma induit par irradiation laser d'une surface métallique dans l'air (Giacomo, 2001) (Barthélemy, 2005). L'expérience consiste à acquérir des séries d'images du plasma avec une haute résolution spatiale et un temps d'intégration le plus court possible, de l'ordre de la nanoseconde. Il s'agit donc d'une analyse globale du phénomène sous l'étude. L'imagerie rapide est donc complémentaire de l'expérience de spectroscopie d'émission présentée dans le paragraphe précédent. Les expériences de spectroscopie sont des analyses locales et sélectives. En effet, celles-ci ont permis d'obtenir des données sur les espèces présentes dans le plasma, ainsi que des données physiques (température et densité électronique) en différents points du plasma (Giacomo, 2003) (Ma, 2012).

L'expérience d'imagerie décrite dans ce paragraphe est basée sur l'utilisation de filtres interférentiels à bande étroite, placées devant la caméra, afin de sélectionner le signal correspondant à une raie ou à une gamme spectrale des atomes, des ions ou des molécules de la cible irradiée. Plus qu'un suivi spatio-temporel du plasma, un suivi dynamique des espèces dans le plasma est ainsi proposé (Ma, 2012).

Dans ce chapitre, nous allons décrire le dispositif expérimental mise en place pour cette étude. Dans un premier temps, l'expérience a été mise au point avec le laser Brilliant b. Ce laser permet d'obtenir une plume de grande dimension et de s'assurer de la reproductibilité du phénomène d'un impact à l'autre. La configuration expérimentale et les procédures d'acquisition seront présentées. L'analyse des images obtenues à l'aide de différents filtres sera ensuite confrontée aux résultats obtenus par spectroscopie, afin d'interpréter au mieux les images. Enfin, nous présenterons une comparaison avec les résultats obtenus avec une source laser industrielle Nd:YAG LUCE 1064 nm (Brigth Solutions). En effet, ce laser permet d'obtenir une quantité de particules plus importantes. Ce sont les particules générées par cette source qui seront analysées dans la deuxième partie de cette thèse.

I - Configuration du système expérimental

Le dispositif expérimental utilisé en imagerie est similaire à celui utilisé en spectroscopie d'émission et présenté dans le chapitre 2. La principale modification est illustrée dans la Figure 28. La caméra ICCD est ainsi placée seule à la sortie du système

optique de collecte du signal. Des filtres interférentiels à bande étroite seront placés entre la caméra et le système optique de projection à deux lentilles.

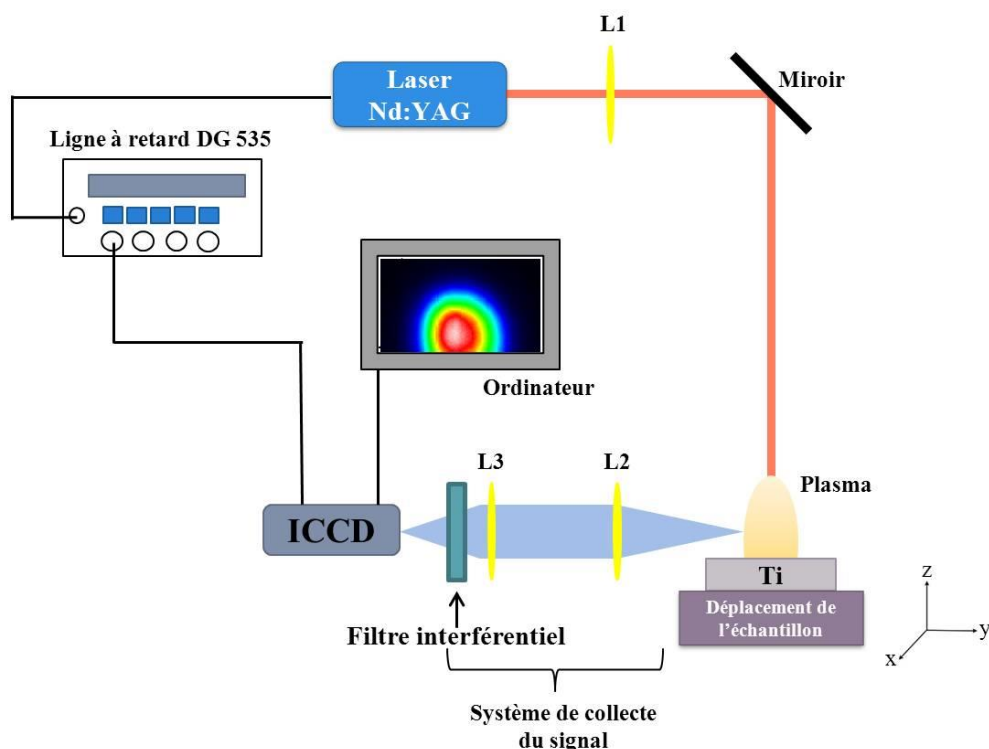


Figure 28 - Dispositif expérimental d'imagerie rapide avec filtres interférentiels

I - 1 - Source laser

Comme pour la spectroscopie d'émission, le plasma est généré par irradiation de cibles massives de titane avec un laser Nd :YAG Quantel (modèle Brilliant b). Tous les essais ont été réalisés avec la longueur d'onde de 1064 nm, une durée d'impulsion de 5 ns et une fréquence de 10 Hz. Le faisceau laser a été dirigé perpendiculairement à la surface de la cible irradiée grâce à un miroir de renvoi. La focalisation du faisceau laser à la surface de la cible est assurée par une lentille L_1 de distance focale de 50 cm, ce qui permet d'obtenir une tâche focale de 1 mm de diamètre (au point de focalisation, le cratère résultant d'un impact laser a un diamètre de 1 mm). La focalisation du laser est affinée grâce à un système de déplacement vertical micrométrique de l'échantillon. Pour l'ensemble des expériences, la puissance moyenne du faisceau laser a été fixée à 1,58 W, ce qui implique une irradiance de 1,53 GW/cm². De plus, tous les essais ont été réalisés dans l'air, à pression atmosphérique.

I - 2 - Caméra ICCD : principe de fonctionnement du détecteur

Afin de visualiser la plume plasma nous avons utilisé la même caméra ICCD (PI-max 1k de chez Mc Pherson) que celle associée au spectromètre pour les expériences de spectroscopie d'émission. Cette caméra est constituée d'un capteur CCD associée à un intensificateur d'image.

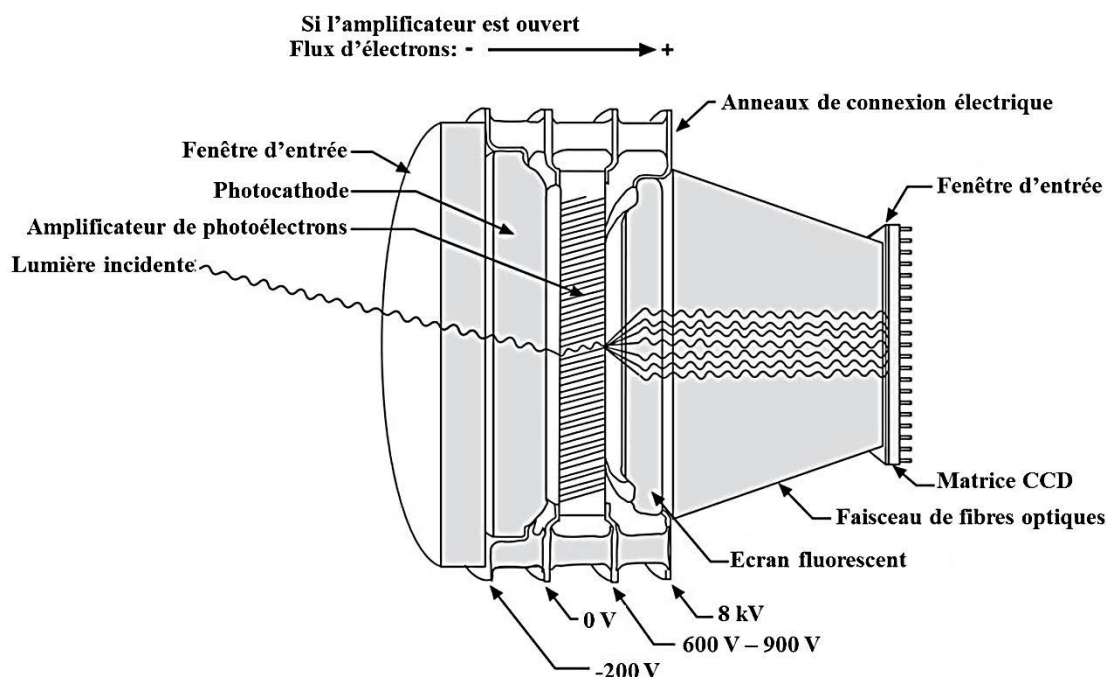


Figure 29 - Schéma de l'intensificateur d'image

Le capteur CCD est constitué d'une matrice de pixels ordonnés en 1024 lignes et 1024 colonnes. Sachant que la taille d'un pixel est de $13 \times 13 \mu\text{m}$, la surface de détection maximale est donc de 177 mm^2 . La taille de la plume n'excédant pas quelques millimètres (Ememaga, 2010), il faudra donc utiliser un système optique de grandissement, qui sera décrit dans la suite. L'intensificateur d'image est placé devant le capteur CCD. Ainsi lorsqu'une portion de lumière, c'est-à-dire un flux de photons, est envoyée sur la caméra les photons incidents sont transformés en photoélectrons grâce à la photocathode (Figure 29). Ces photoélectrons sont ensuite accélérés par l'amplificateur, ce qui entraîne l'émission d'électrons secondaires. L'écran fluorescent assure l'accélération des électrons, qui sont guidés par un réseau de fibres optiques jusqu'au capteur CCD. Les électrons se fixent alors sur les pixels de la caméra CCD. La charge électrique ainsi générée est alors sommée colonne par colonne, ce qui génère

différents niveaux de gris en fonction de l'intensité de la lumière incidente. Les différents niveaux de gris donnent alors l'image du plasma visualisé. La fenêtre d'entrée et la photocathode déterminent la sensibilité spectrale de l'intensificateur. Ce paramètre sera donc à prendre en compte dans l'exploitation des images acquises. Ainsi l'association « capteur CCD et intensificateur » entraîne une sensibilité plus élevée et un temps d'intégration très court de l'ordre de grandeur de la nanoseconde.

I - 3 - Système de collecte de l'information

Comme pour son rayonnement, l'image du plasma est collectée par un couple de lentilles L_2 et L_3 de distances focales respectives $f_2 = 10$ cm et $f_3 = 25$ cm. Le grandissement théorique d'un tel système est donc de 2,5. La paire de lentilles utilisée est différente de celle utilisée en spectroscopie d'émission pour faire face aux problèmes de saturation de la caméra. Une image inversée agrandie de la plume plasma est alors formée sur le plan image de la caméra. La caméra et le jeu de lentilles sont placés ensemble sur un banc optique, l'axe optique est parallèle à la surface de l'échantillon. Les images enregistrées représentent alors une vue transverse de la plume. Tout comme l'échantillon le banc optique est placé sur un système de déplacement micrométrique vertical pour faciliter les réglages de visée de la zone de l'impact laser.

La netteté d'un tel système optique est réglée en plaçant une mire (constituée de papier millimétré) sur la zone d'impact, éclairée grâce à une lampe à filament. Le logiciel d'acquisition de la caméra WinView permet de visualiser en direct l'image de la mire. On règle alors la position des lentilles de façon à obtenir une image nette de la mire.

L'image enregistrée de cette mire permettra de déterminer le grandissement expérimental du système optique utilisé. Grâce à cette image, on peut déduire que 1 mm réel correspond à 200 pixels sur l'image. On constate alors que le grandissement du système optique est de 2,6, ce qui veut dire que la taille de l'image sur le capteur CCD est 2,6 fois plus grande que la taille réelle de l'objet. L'échelle des images acquises est de $5\mu\text{m}/\text{pixel}$.

I - 4 - Synchronisation du signal

Le but de notre étude est de faire un suivi dynamique des espèces du plasma dans le temps. Pour cela, il faut acquérir une série d'images décalées dans le temps. La prise de vue et le tir laser doivent alors être synchronisés. Pour réaliser cette synchronisation, nous avons utilisé la même ligne à retard que celle du dispositif de spectroscopie (chapitre 2), le DG 535 de chez Stanford System Research (Figure 28).

Pour cela, on procède de la même façon que pour l'expérience de spectroscopie d'émission. On utilise le signal du Q-Switch OUT synchronisé avec le déclenchement du laser, afin d'imposer un retard au déclenchement de la caméra ICCD. On envoie ce signal retardé en interne de 300 ns à l'entrée T_0 de la ligne à retard DG 535. La voie A de la ligne à retard est fixée à T_0 , puis reliée au générateur de la caméra PTG 133 de chez Princeton Instruments. Ce décalage temporel est nécessaire compte-tenu des délais produits par les câbles de liaison et les composants électriques de chaque appareil. Grâce à ce décalage, on définit alors l'instant initial ($t = 0$) de l'acquisition à la première émission de rayonnement du plasma. On note que les instants initiaux sont les mêmes pour les expériences de spectroscopie et d'imagerie.

Le système décrit précédemment permet de faire une analyse globale du plasma telle que l'observation de l'évolution spatio-temporelle des dimensions du plasma au cours de son déplacement, et par suite la détermination de sa vitesse d'expansion (Cirisan, 2010). Des conclusions sur la structure de la plume plasma peuvent être données en fonction de l'intensité du rayonnement, mais pas en fonction des espèces constitutives du plasma. Ainsi pour permettre un suivi spatio-temporel des espèces atomiques et ioniques du plasma, nous plaçons devant la caméra ICCD, des filtres spectraux (filtres interférentiels à bande étroite) afin de visualiser une à une les espèces contenues dans le plasma.

II - Procédure d'acquisition et traitement des images

II - 1 - Choix des filtres interférentiels

Compte-tenu des résultats obtenus en spectroscopie (chapitre 2), nous décidons de choisir des filtres permettant de visualiser les espèces atomiques et ioniques de la cible sous l'étude, à savoir le titane neutre Ti I et le titane ionisé une fois Ti II. L'étude spectrométrique préliminaire ne nous a pas permis de détecter d'autres espèces ou état d'ionisation. En considérant les recombinaisons ayant lieu entre la vapeur métallique et le milieu environnant, il a également été décidé de suivre la dynamique de la molécule TiO (Bai, 2014).

Pour le choix des filtres adéquats, nous disposons de plusieurs ressources. La base de données du NIST Atomic Spectra Database permet de tracer pour une espèce donnée son spectre d'émission pour une température et une densité électronique donnée (NIST, 2012). Nous avons donc tracé dans un premier temps le spectre du Ti I et le spectre du Ti II sur une large gamme spectrale [250-600] nm. Bien que le spectre du titane présente beaucoup de raies et que le spectre contient souvent un mélange de ces deux espèces, nous avons pu ainsi sélectionner deux régions spectrales caractéristiques d'une seule espèce. Compte-tenu des filtres existants et de cette étude préliminaire, nous avons sélectionné deux filtres utiles pour visualiser d'une part le Ti I et d'autre part le Ti II. Ainsi, notre choix s'est porté sur un filtre de longueur d'onde centrale égale à 326 nm pour le Ti II et à 500 nm pour le Ti I.

En complément, un spectre d'émission du plasma généré sur un échantillon de titane dans les mêmes conditions lasers que celles décrites précédemment pour une gamme spectrale allant de 250 à 800 nm a été réalisé à l'aide d'un spectromètre échelle par l'équipe de Jin Yu de l'ILM de l'université de Lyon1 (Ma, 2012) (Bai, 2014). Des bandes moléculaires du TiO ont ainsi pu être repérées sur un spectre enregistré avec un retard de 10 μ s. On constate en particulier la présence d'une bande moléculaire pour la région spectrale comprise entre 600 et 650 nm (Figure 30). Nous avons donc choisi d'utiliser un troisième filtre à 625 nm, mais qui possède une bande passante plus large de 50 nm.

A noter que les spectres théoriques du Ti I et du Ti II tracés dans cette zone spectrale grâce aux données fournies par le NIST révèlent tout de même la présence de quelques raies

du Ti I. Il est ainsi possible que les images obtenues pour ce filtre soient en réalité un mélange de Ti I et de TiO.

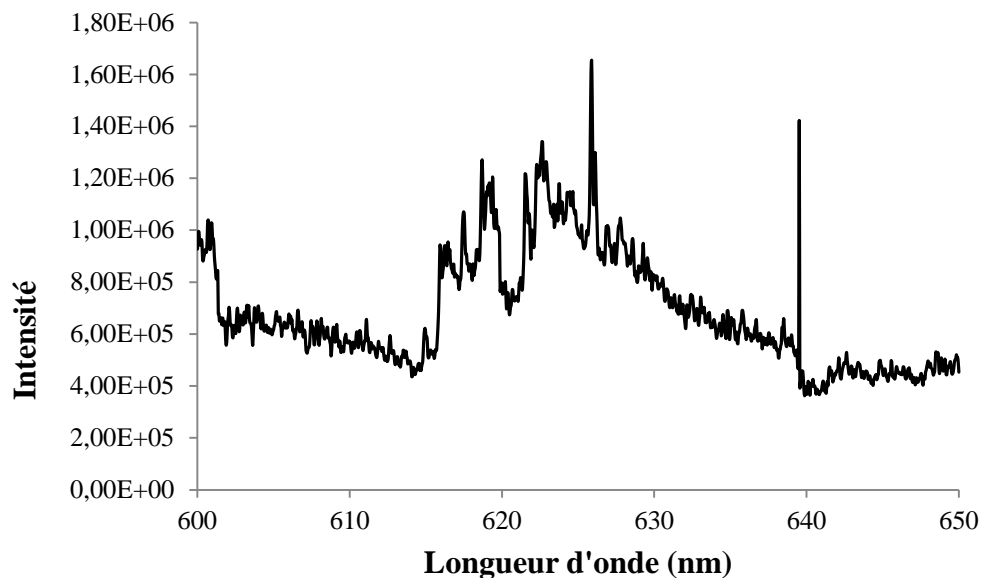


Figure 30 - Spectre d'émission réalisé sur une cible de titane avec un délai de 10 μ s

Un récapitulatif du trio de filtres utilisés pour les acquisitions d'imagerie rapide est présenté dans le Tableau 10. Les courbes de transmission de ces trois filtres seront présentées en annexe.

λ (nm)	FWHM (nm)	%T minimum	Blocage	Espèces visibles
326	10	≥ 25 %	O.D. ≥ 4.0	Ti II
500	10	≥ 45 %	O.D. ≥ 3.0	Ti I
625	50	≥ 90 %	O.D. ≥ 4.0	TiO + Ti I

Tableau 10 : Caractéristiques des filtres interférentiels utilisés pour l'expérience d'imagerie spectrale

II - 2 - Validation du choix des filtres interférentiels

Afin de valider le choix des précédents filtres, nous avons effectué des simulations à l'aide de l'outil présent sur la base NIST Atomic Spectra Database (NIST, 2012). On peut ainsi tracer le spectre d'émissions théoriques du titane correspondant au domaine de températures et de densités électroniques du plasma obtenus lors de l'étude spectrométrique précédente (Chapitre 2).

Les spectres théoriques sont tracés pour des températures allant de 9800 K à 8100 K, et des densités électroniques allant de $2,14 \cdot 10^{17}$ à $1,42 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, ce qui correspond aux délais compris entre 2 et 4 μs . Les spectres obtenus pour les deux filtres sont présentés dans la Figure 31 et la Figure 32.

Ces spectres théoriques nous permettent de visualiser l'intensité des raies de chaque espèce Ti I et Ti II ; et nous donnent également l'abondance de chaque espèce l'une par rapport à l'autre. Ainsi pour le filtre à 326 nm, on constate que pour cette gamme spectrale les raies du Ti II sont majoritairement présentes. En effet, dans cette zone 95 % des raies sont des raies du Ti I. De plus, on constate que leur présence ne varie pas au cours du temps. Pour le filtre à 500 nm, l'espèce majoritaire au cours du temps est le Ti I. Ainsi, les filtres à 326 nm et 500 nm peuvent permettre de suivre l'évolution des espèces Ti II et Ti I au cours de l'expansion du plasma.

Pour les instants précédents 2 μs , le plasma est plus chaud et plus dense électroniquement (Giacomo, 2001). Il est donc intéressant d'étudier l'influence de très hautes températures sur la composition spectrale. L'analyse des spectres de la Figure 33 montre que pour de très hautes températures ces filtres continuent à être représentatifs de l'espèce désirée. Le filtre à 326 nm reste significatif de la présence de Ti II. Lorsque la température augmente l'état d'ionisation du plasma augmente, mais dans la région 500 nm, même si les raies du Ti I diminuent en intensité, les raies des autres éléments sont beaucoup moins intenses. Un récapitulatif de l'analyse des spectres théoriques est proposé dans le Tableau 11.

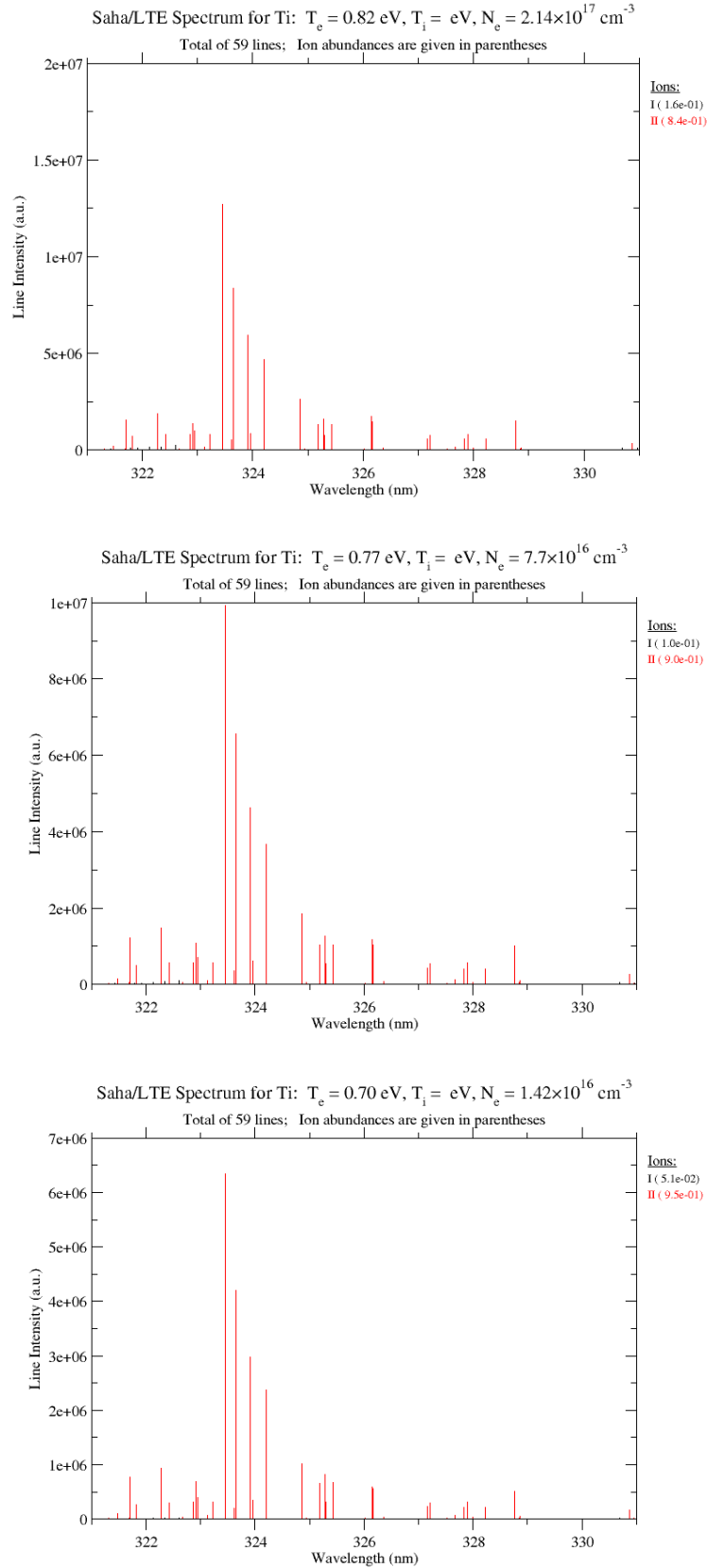


Figure 31 : Spectres théoriques du Ti I et du Ti II pour une gamme spectrale comprise entre 321 et 331 nm pour des délais de $2\mu\text{s}$, $5\mu\text{s}$ et $20\mu\text{s}$

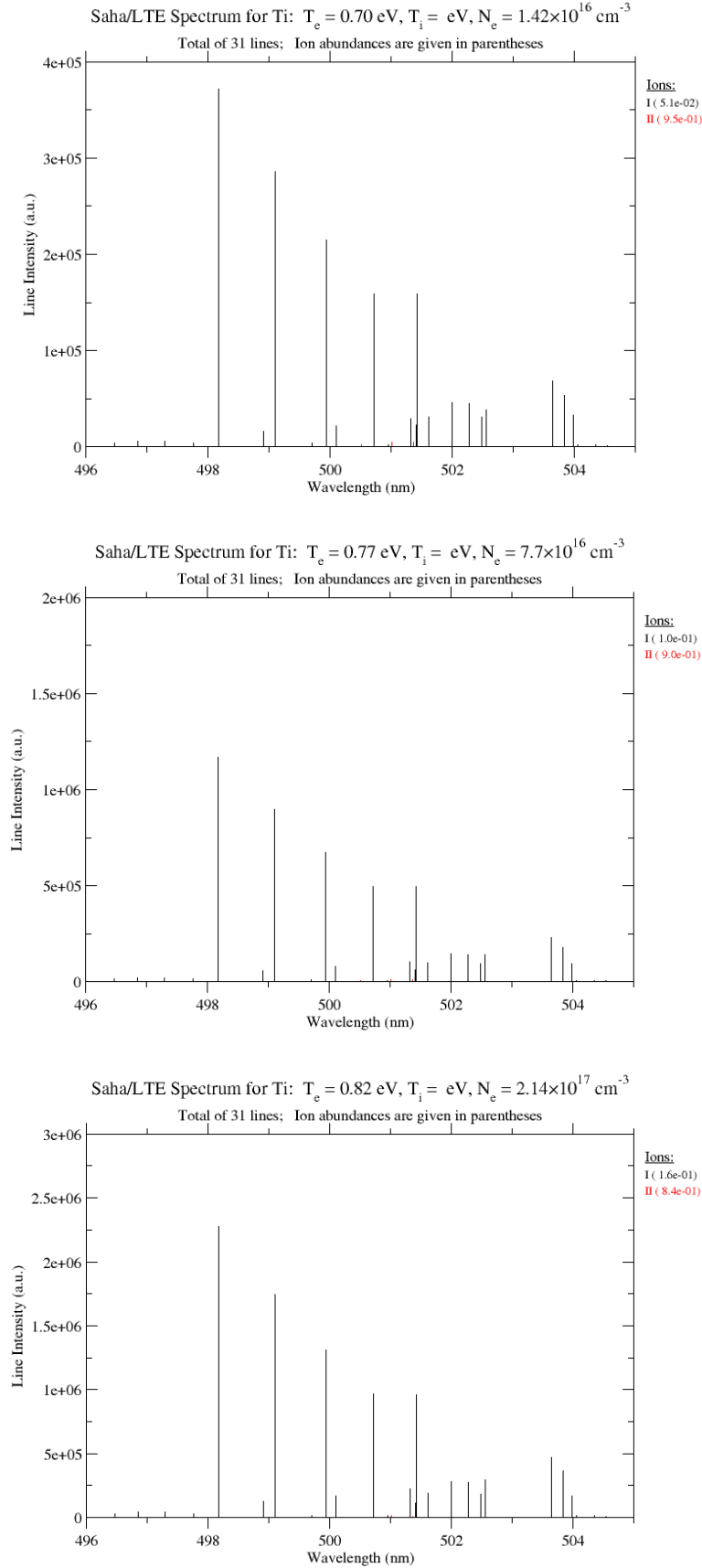


Figure 32 : Spectres théoriques du Ti I et du Ti II pour une gamme spectrale comprise entre 495 et 505 nm pour des délais de 2 μ s, 5 μ s et 20 μ s

T (eV)	N _e (cm ⁻³)	composition	évolution des raies dans la région 326 nm	évolution des raies dans la région 500 nm
0.82 eV (9500 K)	2.10 ¹⁷	15% Ti I 85 %Ti II	raies Ti II intenses (5 10 ⁶)	raie Ti I intenses (10 ⁶)
1 eV (11 600 K)	2.10 ¹⁷	3.5% Ti I 95 %Ti II 1 %Ti III	raies Ti II plus intenses (3 10 ⁷)	raie Ti I intenses (10 ⁶)
1.5 eV (17 400 K)	2.10 ¹⁷	0.15% Ti I 39% Ti II 61 %Ti III	raies Ti II intenses (3-4 10 ⁷)	raie Ti I moins intenses (10 ⁵) quelques raies Ti II de même intensité
2 eV (23 200 K)	2.10 ¹⁷	4.7% Ti II 95 %Ti III	raies Ti II sont moins intenses (10 ⁷)	quelques raies Ti II (10 ⁴) une raie du Ti III (10 ⁴)
3 eV (34 800 K)	2.10 ¹⁷	21 %Ti III	raies Ti II sont intenses (10 ⁵) une raie du Ti III (10 ⁶)	une raie du Ti III (10 ⁴)

Tableau 11 : Etude de l'évolution des raies d'émission en fonction de la température

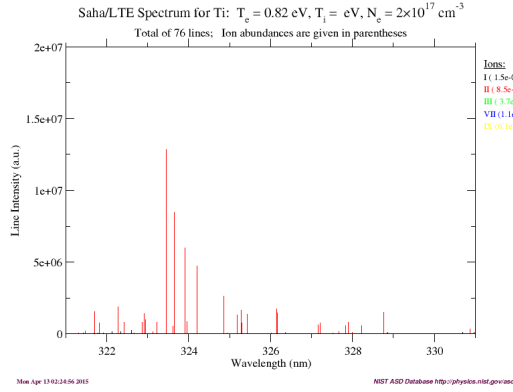
II - 1 - Choix des délais et enregistrements des séries d'images

L'imagerie de la plume plasma a été réalisée perpendiculairement à la direction du faisceau laser (Figure 28). Nous pouvons donc observer l'expansion de la plume dans la direction radiale et longitudinale. La cible de titane, non visible sur les images, est positionnée horizontalement en bas de l'image.

Les séries d'images ont été enregistrées en déplaçant l'échantillon grâce à une table deux axes Newport. Pour enregistrer une série d'images pour une gamme de délai donnée, l'échantillon a été déplacé sur une ligne de 13 mm et à une vitesse de 0,1 mm/s (la distance entre deux impacts est 10 µm).

La plume est plus stable et reproductible lorsqu'il y a un recouvrement entre des lignes successives. Ainsi chaque série d'images a été enregistrée en décalant l'échantillon de 0,5 mm (comme pour les spectres).

Région [321-331] nm



Région [495-505] nm

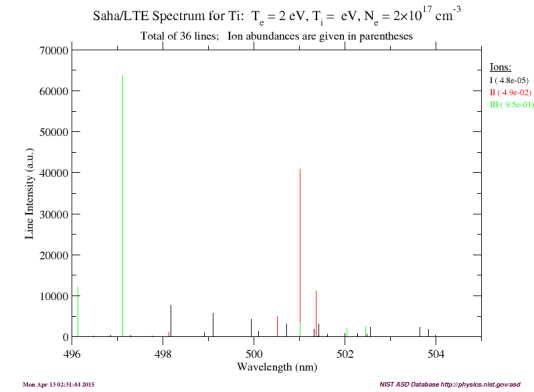
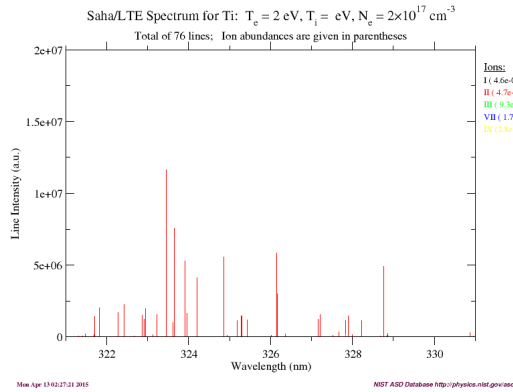
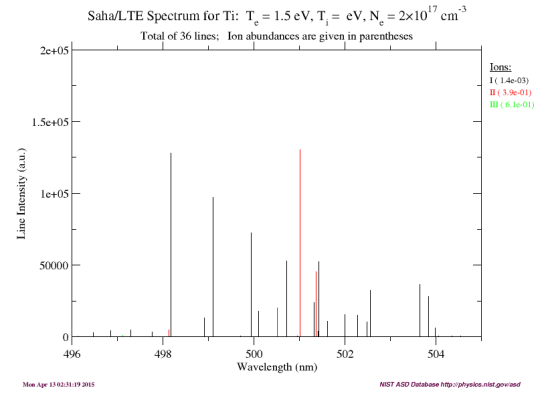
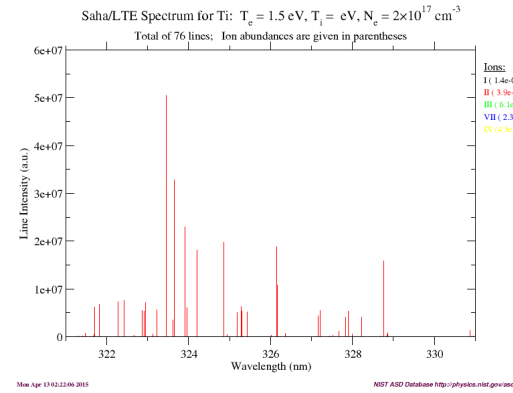
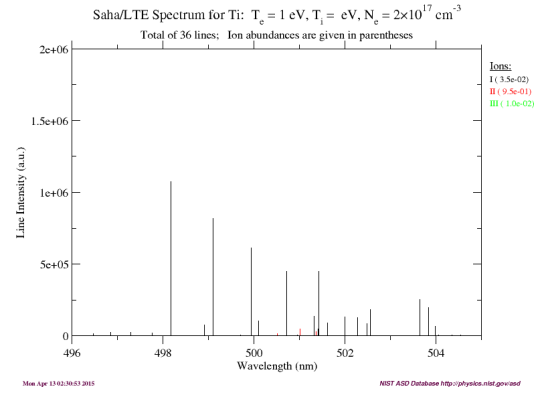
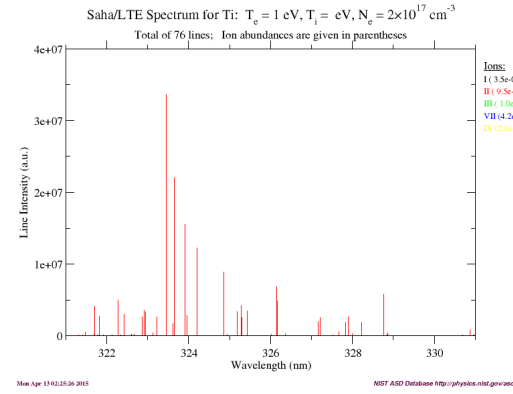
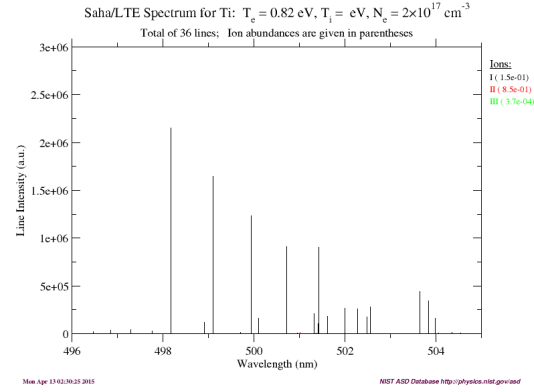


Figure 33 : Spectres théoriques tracés pour les gammes spectrales des filtres à 326 et 500 nm pour des délais inférieurs à 2 μ s

Chaque image d'une série correspond à une impulsion laser différente. Les paramètres d'acquisition de la caméra ICCD utilisés pour l'enregistrement des séries d'images montrant l'évolution spatio-temporelle des espèces dans la plume plasma sont donnés dans le Tableau 12. Le délai correspond au décalage par rapport à l'instant $t = 0$ (première image avec un rayonnement). La porte est le temps d'intégration de la caméra CCD. La dernière ligne du tableau « image/ns » présente la périodicité des images.

Délai (ns)	220-240	350-850	850-1850	1850-2850	2850-3850	4000-27000
Porte (ns)	1	1	1	1	1	1
Nombre d'images	21	51	51	51	51	47
Image/ns	Image/1	image/10	image/20	image/20	image/20	image/500

Tableau 12 : Paramètres d'acquisition de la caméra ICCD

Un des objectifs étant de comparer les résultats obtenus avec les spectroscopies d'émission. Les délais choisis coïncident donc avec ceux utilisés pour les expériences de spectroscopie.

II - 2 - Traitement et exploitation des séries d'images

Les images ont été enregistrées pour différentes gammes de délais afin de visualiser le plasma sur toute sa durée de vie. Le rayonnement du plasma diminuant dans le temps, nous avons dû ajuster le gain de la caméra pour les temps les plus longs. Ainsi pour pouvoir comparer toutes les images enregistrées avec un même filtre, il faut effectuer un changement d'échelle des niveaux de gris. Pour limiter les écarts entre les points les plus intenses et les moins intenses, on utilise alors une échelle logarithmique fixe pour toutes les séries d'images. De plus, pour limiter les différences aux temps longs dû au changement de gain, les images au temps long ont été divisées par un facteur correctif.

III - Présentation et analyses des résultats de l'imagerie spectrale

III - 1 - Structure de la plume plasma

Les séries cinétiques d'images montrant l'évolution dynamique des espèces de la plume plasma induite par laser à la surface d'une cible de titane, acquises pour les 3 filtres 326, 500 et 625 nm sont présentées dans les figures suivantes (Figure 34, Figure 35 et Figure 36).

On observe des différences de structures du plasma au cours de son expansion en fonction du filtre utilisé, c'est-à-dire en fonction de l'espèce suivie. Pour le filtre à 326 nm (correspondant à Ti II), la structure de la plume est hémisphérique et croît dans toutes les directions jusqu'à environ 50 ns. Ensuite, la plume s'étend latéralement et reste proche de la surface de la cible. Au bout de quelques μ s, on distingue deux zones peu lumineuses proches de la surface, qui laisse penser à la formation d'une couronne de Ti II localisée proche de la surface de la cible. La hauteur de cette couronne est d'environ 1,5 mm. On comprend alors que le sondage longitudinal de la plume plasma par spectroscopie n'est rien donné pour des hauteurs de sondage supérieures à 2 mm.

Pour le filtre à 500 nm (correspondant à Ti I), la structure de la plume au début de l'expansion est identique à celle observée avec le filtre à 326 nm et donne une forme hémisphérique de la vapeur qui croît jusqu'à 185 ns. Puis on assiste à la formation également au temps long à la formation d'une couronne qui reste proche de la surface. En revanche, on constate la formation d'un bulbe de vapeur de Ti II au centre de la plume qui s'estompe au bout de quelques μ s.

Pour le filtre du TiO, la structure de la plume est similaire à celle du Ti I. On peut donc émettre des réserves sur les espèces observées.

Les images réalisées avec filtres ont un intérêt plus appréciable si celles-ci peuvent être comparées avec des images réalisées sans filtre, où toute la lumière émise par le plasma est collectée en même temps. Les conditions lasers choisies, bien que les plus faibles possibles compte-tenu de la technologie laser, donnent des images saturées. L'idée est alors d'utiliser un diaphragme positionné entre les deux lentilles du système de projection, pour prélever une plus petite quantité de lumière. L'ouverture du diaphragme doit être modifiée

pour les temps les plus longs car sinon le capteur CCD capte trop peu de lumière pour observer la totalité du plasma. Les conditions de Gauss ne sont donc pas établies pour toutes les images. Ainsi aux temps les plus longs les images obtenues sont floues. La comparaison entre les images brutes et les images réalisées avec les filtres n'est donc pas possible dans de telles conditions laser. Pour nos conditions, nous ne pouvons donc pas affirmer clairement que la structure du plasma est la superposition des images obtenues avec les trois filtres.

En revanche, les trois structures de la plume indiquent que la plume plasma obtenue dans de telles conditions énergétiques serait un mélange gazeux d'atomes de titane et d'espèces ionisées de ce même atome. Ce mélange serait maintenu par les phénomènes ayant lieu dans le plasma tout au long de sa durée de vie. Ces affirmations sont à confirmer avec les mesures de spectroscopie, c'est-à-dire qu'il faut faire coïncider la nature des phases observées par imagerie avec les raies d'émission observées en spectroscopie en fonction du temps. En d'autres termes, il faut répondre à la question : que voit-on réellement aux différents instants : le fond continu, les contributions de Ti I, de Ti II et/ou des molécules ?

Par ailleurs, dans ces travaux on ne s'intéresse pas uniquement à l'apparition des raies émises par les espèces constitutives du plasma, mais également à ce qui se passe avant. En effet, la formation de particules n'a à priori pas de lien direct avec l'apparition des raies d'émission.

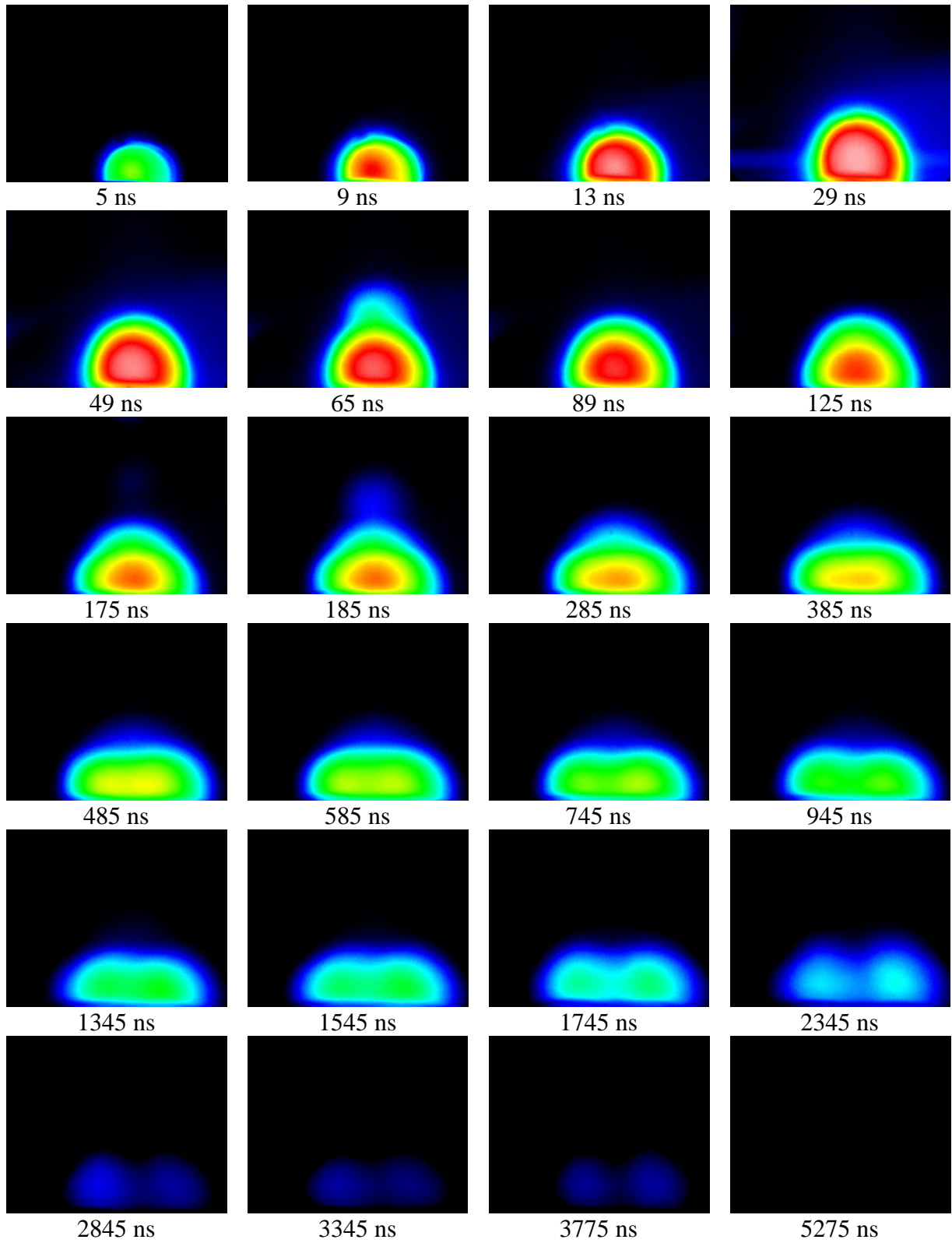


Figure 34 : Evolution de la plume plasma réalisée avec le filtre à 326 nm dans la région du Ti II (Laser Brillant b – 10 Hz – 5 ns - 1,53 GW/cm²)

Les dimensions de chaque image sont de 5,12 mm (largeur) × 4,12 mm (hauteur).

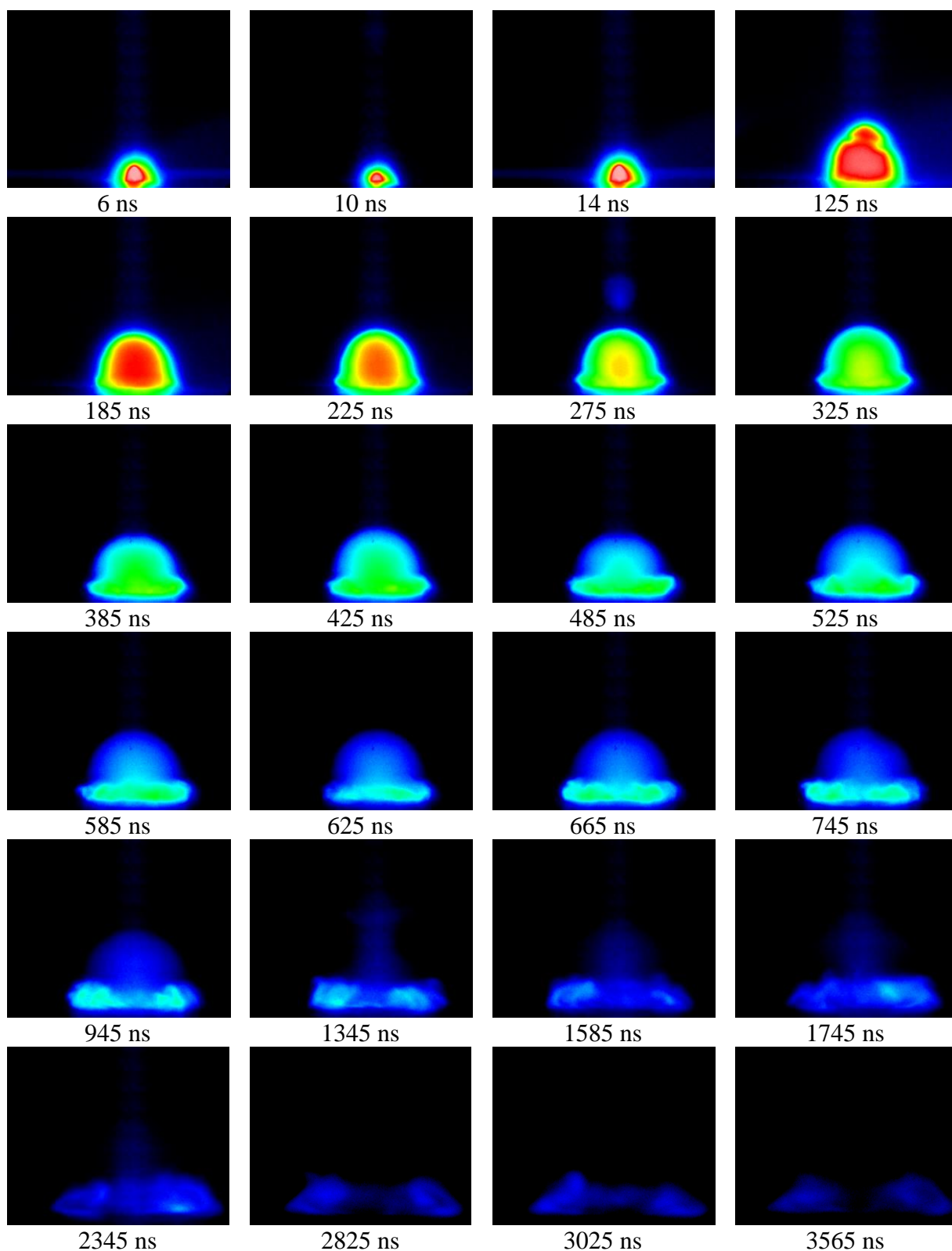


Figure 35 : Evolution de la plume plasma réalisée avec le filtre à 500 nm dans la région du

Ti I (Laser Brillant b – 10 Hz – 5 ns - 1,53 GW/cm²)

Les dimensions de chaque image sont de 5,12 × 4,12 mm.

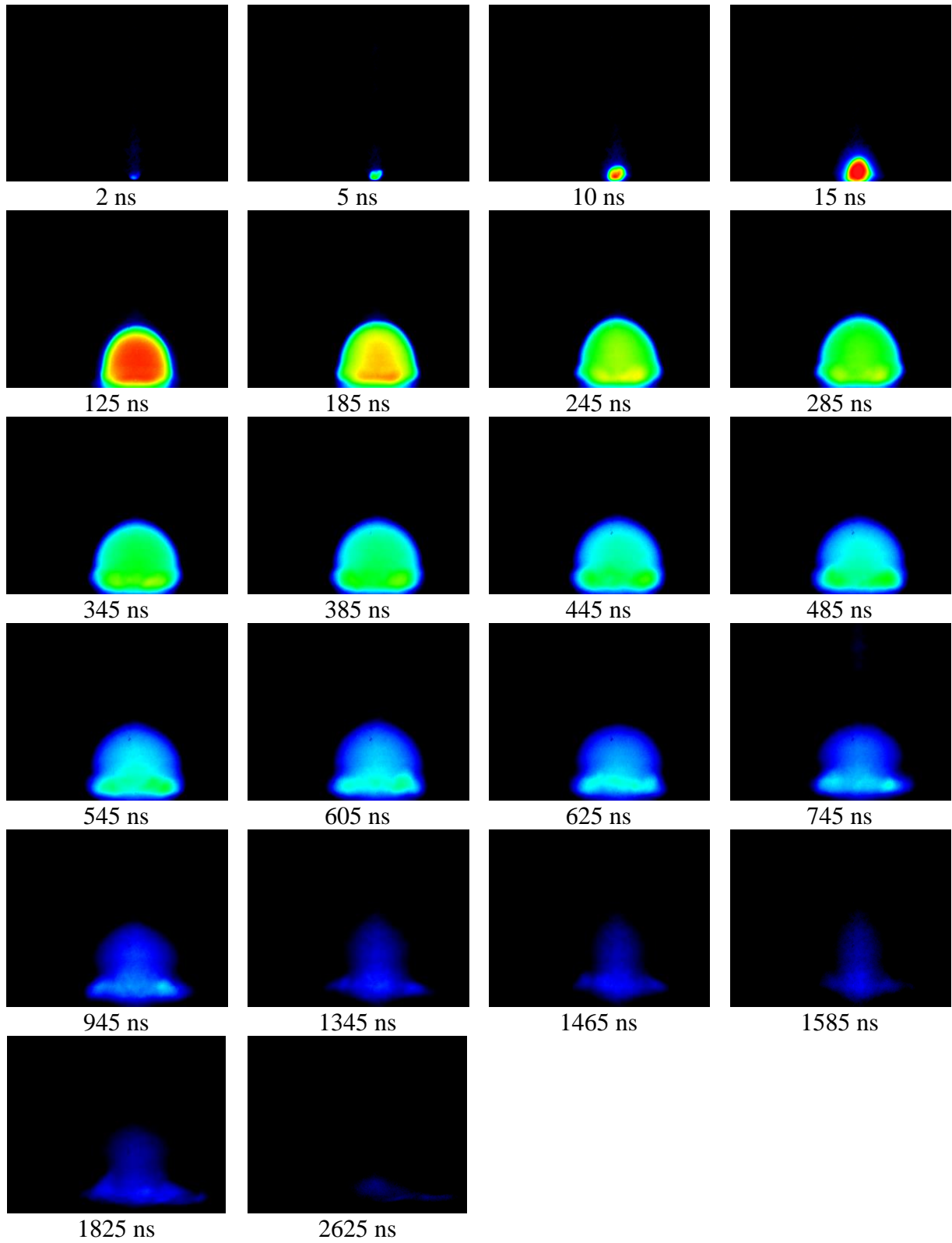


Figure 36 : Evolution de la plume plasma réalisée avec le filtre à 625 nm dans la région du TiO (Laser Brillant b – 10 Hz – 5 ns - 1,53 GW/cm²)

Les dimensions de chaque image sont de 5,12 × 4,12 mm.

III - 2 - Comparaisons avec les données obtenues en spectroscopie

Dans la partie précédente, nous avons obtenu des séquences d'images sur toute la durée du plasma. Or il est important d'interpréter correctement ces images. C'est pourquoi, nous avons réalisé un enregistrement des spectres dans les zones spectrales des filtres et dans les mêmes conditions lasers que les images est réalisé.

Le premier filtre est centré sur 500 nm et de demi-largeur FWHM égale à 5 nm. La Figure 37 présente le spectre obtenu après 5 μ s. L'analyse des raies montre la présence de 38 raies du Ti I et aucune raie ionique. Donc nous pouvons bien considérer que ce filtre nous indique la présence de titane atomique.

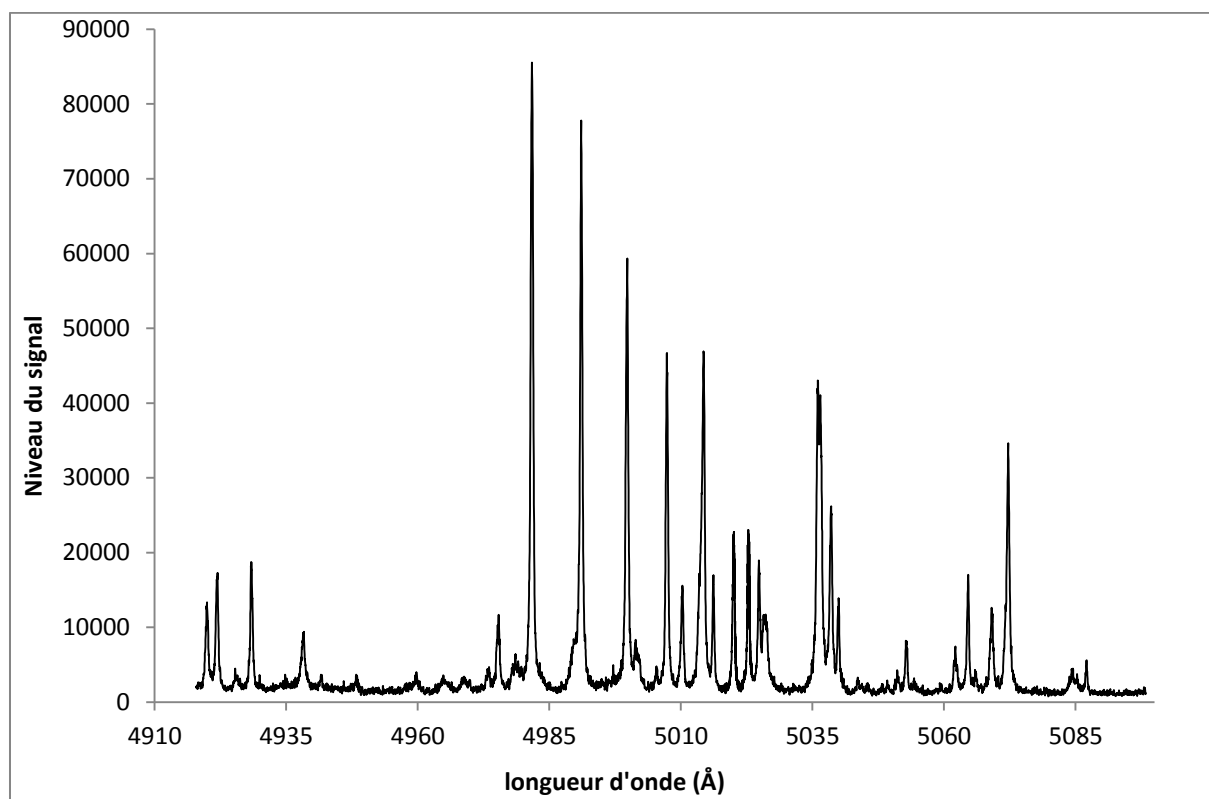


Figure 37 : Spectre de la région 500 nm obtenu à l'aide du laser Brilliant à l'instant 5 μ s

Le second filtre est centré sur 326 nm et de demi-largeur FWHM égale à 5 nm. La Figure 38 présente le spectre obtenu après 5 μ s. L'analyse des raies montre la présence de 95 raies du Ti II. On note aussi la présence de 14 raies du Ti I. Cependant ces raies présentent un rapport de hauteur de raie inférieur à 0,2% de la hauteur de la raie de Ti I la plus intense. On

peut donc supposer que l'émission de ces raies de Ti I est négligeable. Donc nous pouvons bien considérer que ce filtre nous indique la présence de titane ionisé (Ti II).

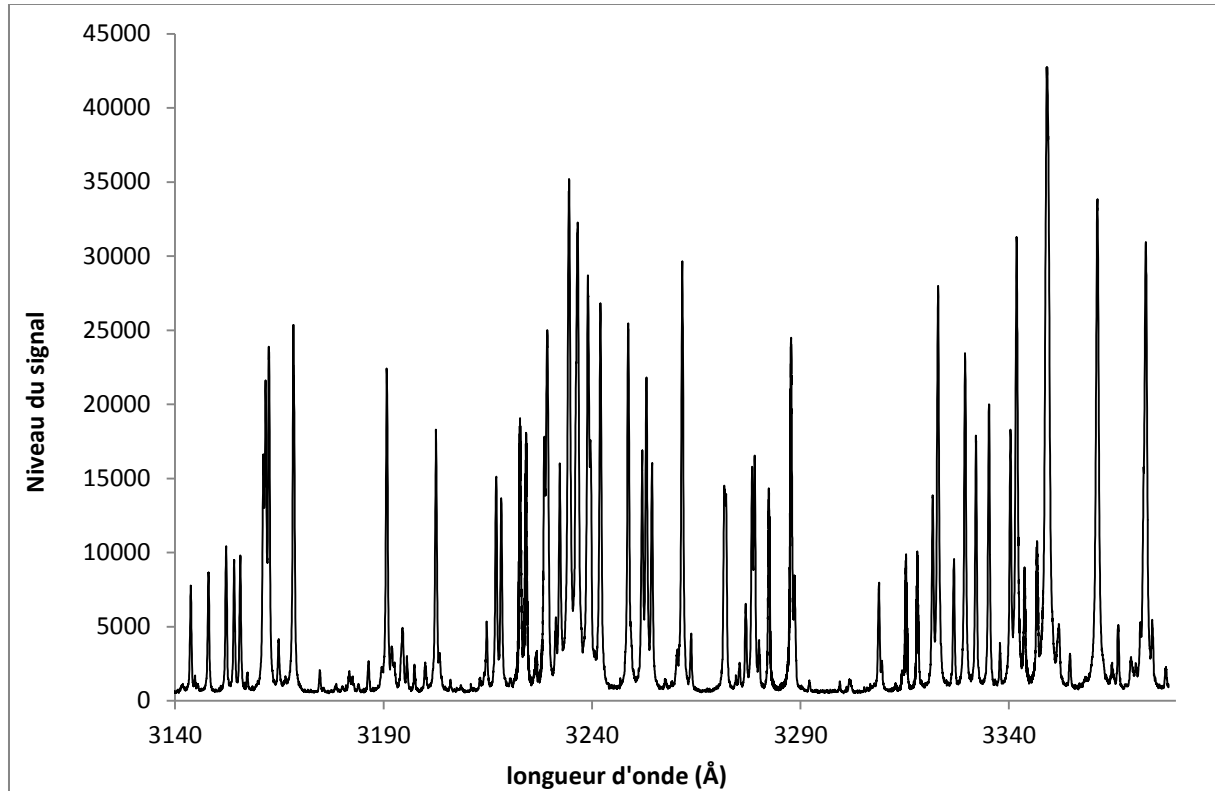


Figure 38 : Spectre de la région 326 nm obtenu à l'aide du laser Brilliant à l'instant $5\mu s$

Cependant on peut voir sur la Figure 39 que le spectre évolue en fonction du temps. On observe d'abord le rayonnement continu du plasma opaque. Puis le fond continue décroît et on observe la formation de raies d'émission. Ces raies sont d'abord très larges (effet Stark dû à la forte densité électronique), puis la largeur diminue. La hauteur des raies d'émission augmente jusqu'à $5\mu s$, puis diminue.

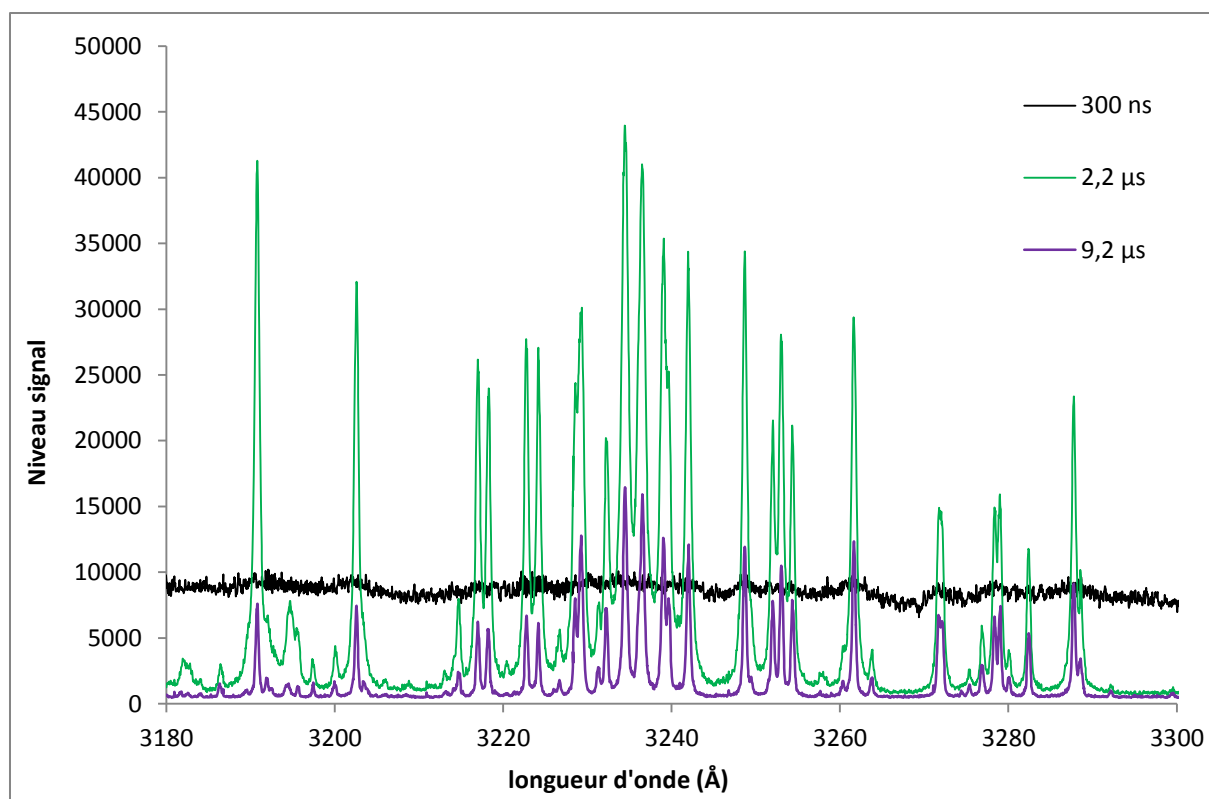


Figure 39 : Evolution du spectre dans la région 326 nm aux instants 300 ns, 2,2 μ s et 9,2 μ s

La Figure 40 présente une comparaison entre le rayonnement continu et le spectre d'émission. Cette étude a été réalisée à partir de l'évolution du spectre dans la région [322-326] nm avec une périodicité de 2 ns pour les 30 premières nanosecondes, puis une périodicité de 150 ns. La courbe bleu présente l'évolution temporelle de la hauteur du fond continu sur une échelle semi-log. On constate que ce rayonnement augmente fortement, il est maximum après 20 ns, puis décroît plus lentement. La courbe verte représente la hauteur de la raie à 3248,60 Å (raie isolée du spectre du Ti II). On peut ainsi constater que pour les instants 500-600 ns, les deux composantes sont du même ordre de grandeur. Ensuite, le rayonnement continu devient négligeable par rapport au spectre de raies d'émission.

Par conséquent, dans l'interprétation des images, c'est uniquement après 500-600 ns que l'évolution observée pour un filtre représente la présence d'un élément (Ti I ou Ti II). Pour des instants antérieurs, le filtre montre l'expansion d'un plasma opaque émettant un rayonnement continu. La différence observé pour les différents filtres résulte de la réponse du système (sensibilité du détecteur, transmission du filtre) et de l'évolution du continuum en fonction de la gamme de longueur d'onde.

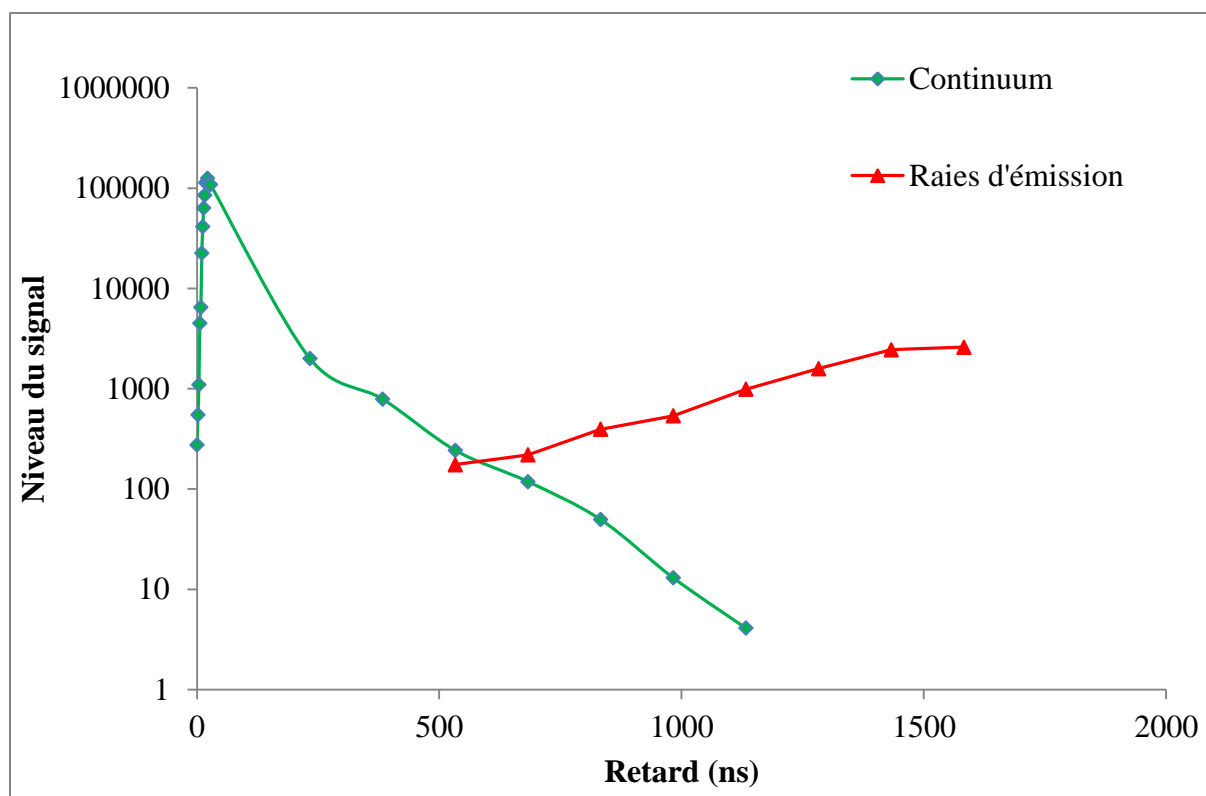


Figure 40 : Evolution temporelle du rayonnement dans le plasma : comparaison entre le rayonnement continu et le spectre d'émission dans la région 326 nm

En examinant le spectre de la région 500 nm, on observe deux énormes raies (centrées sur 500,5 nm et 504,5 nm) aux instants initiaux, qui disparaissent pour laisser place au spectre du Ti I (Figure 41 a).

Afin de comprendre l'origine de ces deux raies, nous avons fait des simulations en utilisant l'outil de simulation de NIST (NIST, 2012). L'étude théorique réalisée précédemment, ne permet pas d'interpréter ces raies comme étant un état neutre ou ionisé du titane (Ti I, Ti II, Ti III, ...). Nous avons donc recherché parmi les constituants de l'air (oxygène ou azote).

La simulation des raies de l'azote ionisé (N II) correspondent bien aux deux pics observés dans la région de 500,5 nm et 504,5 nm (Figure 41 b). Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons observé un pic centré sur 333,5 nm, c'est-à-dire au bord de la région spectrale visualisée par le filtre à 326 nm (Figure 42 a). Ce pic peut également être interprété comme une raie du N II (Figure 42 b).

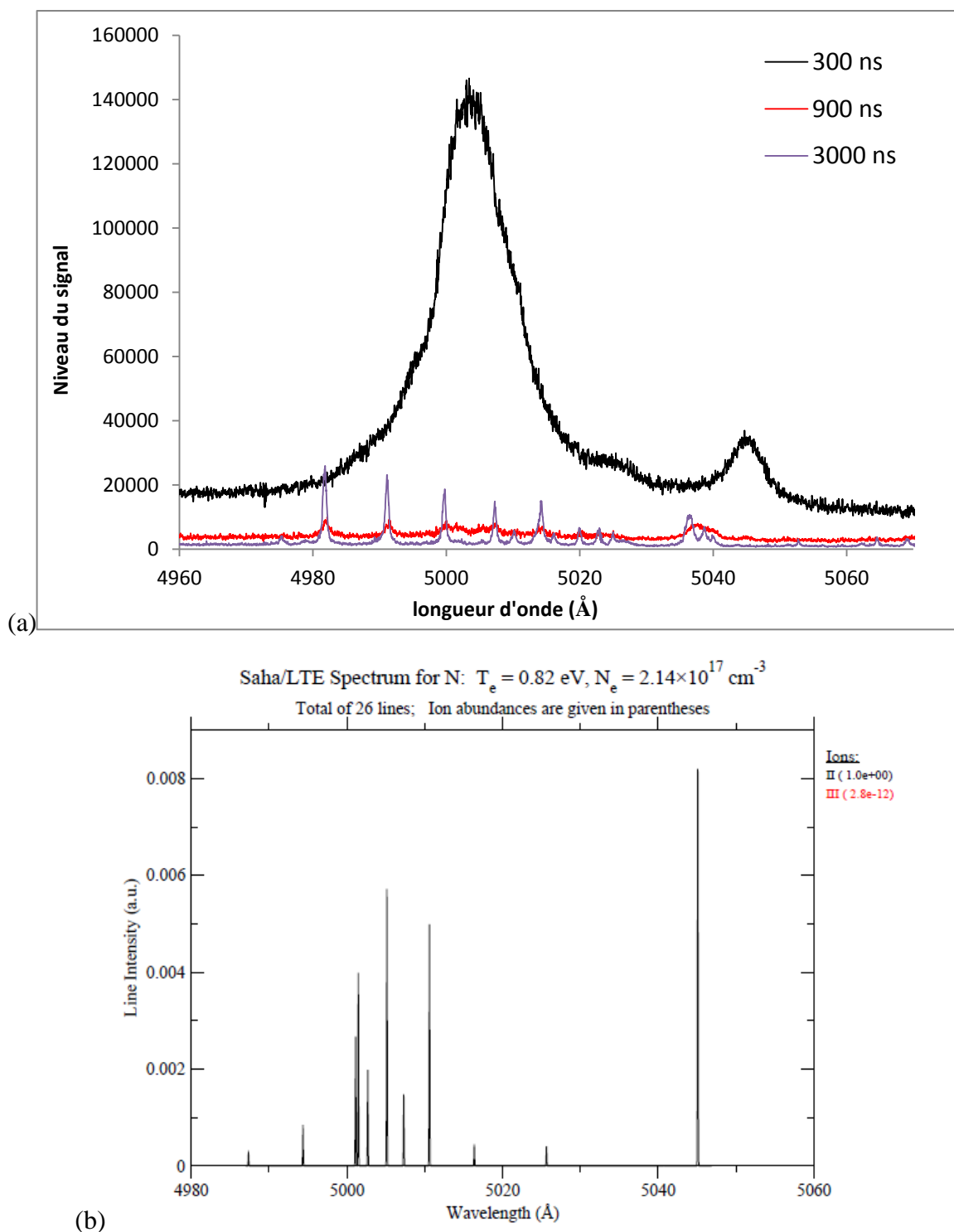


Figure 41 : Spectre expérimental réalisé dans la région du filtre à 500 nm (a) et spectre théorique du N II et N III réalisé avec NIST dans la même gamme spectrale (b)

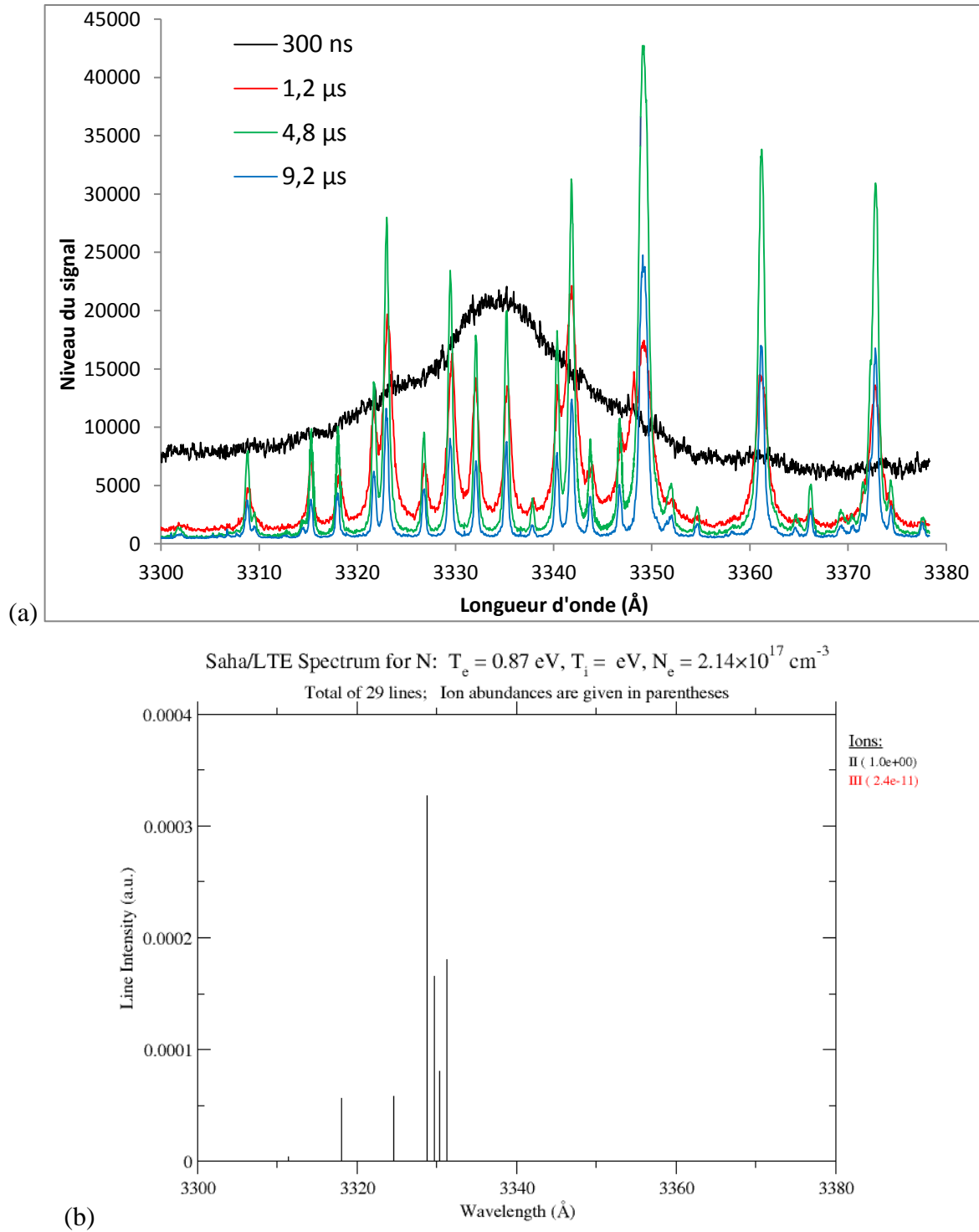


Figure 42 : Spectre expérimental réalisé dans la région du filtre à 326 nm (a) et spectre théorique du N II et N III réalisé avec NIST dans la même gamme spectrale (b)

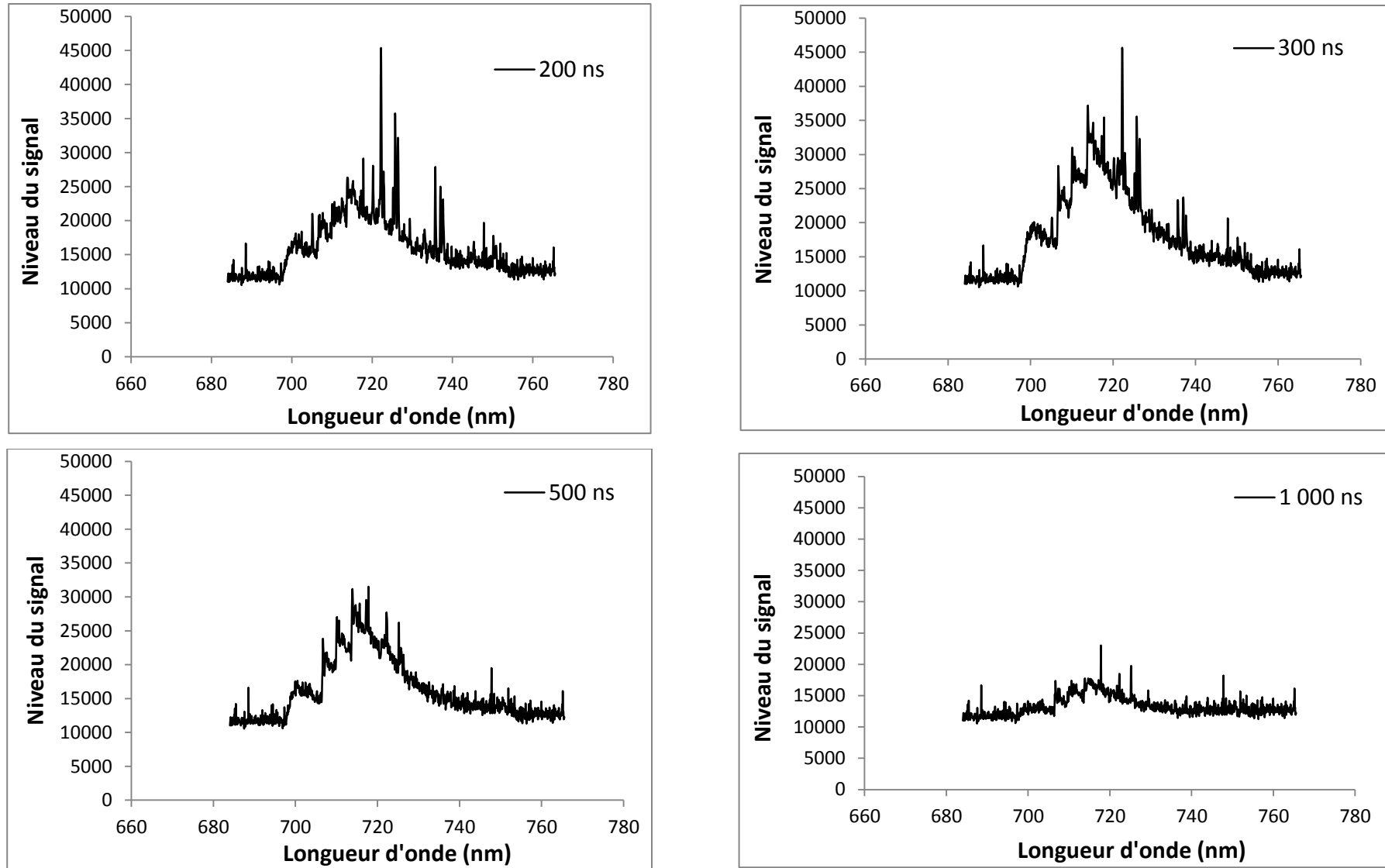


Figure 43 : Evolution temporelle de la bande moléculaire $A^3\Phi_r - X^3\Delta_r (0-0)$

III - 3 - Comparaison avec des analyses spectroscopiques en condition LIBS : détection de bandes moléculaires

L'imagerie avec le filtre TiO ne nous a pas permis de conclure clairement sur la localisation des molécules de TiO dans le plasma. Pour essayer de localiser ces molécules, des expériences de spectroscopie moléculaire doivent être entreprises. A Chalon, nous ne disposons pas de spectromètre permettant de réaliser de telles mesures. Des expériences ont alors été menées au sein de l'équipe de Jin Yu à l'Institut Laser Matière (ILM) à l'Université de Lyon 1. On trouvera une description du dispositif expérimental dans les thèses de Qianli Ma ou de Xueshi Bai (Ma, 2012) (Bai, 2014). Une étude sur les bandes moléculaires a ainsi été réalisée.

Il a été choisi de suivre au cours du temps et en fonction de l'énergie laser l'évolution des bandes moléculaires correspondant aux trois bandes $A^3\Phi_r - X^3\Delta_r$ (0-0) de la molécule TiO (Ram, 1999). La Figure 43 montre l'évolution de ces bandes moléculaires au cours du temps. Ces spectres ont été réalisés avec un laser Brilliant b à 1,3 GW/cm² et un spectromètre de type Czerny-Turner (Andor Technology), équipé d'un réseau à 600 traits/mm. Le signal a été collecté à 100 µm au-dessus de la surface.

Des bandes moléculaires apparaissent à partir de 200 ns. Le rayonnement est maximum autour de 300 ns. On ne détecte plus de lumière au bout d'une microseconde. Ce résultat montre qu'il y a effectivement formation de molécules dans nos conditions expérimentales.

Des essais ont été faits à plus haute irradiance afin de détecter les mêmes bandes moléculaires. Au cours des expériences, en fonction de l'irradiance, nous avons dû adapter la position du système de collecte du signal afin d'optimiser le niveau du signal. Nous avons alors constaté que plus l'irradiance est faible, plus il est nécessaire de se rapprocher de la surface pour observer du TiO. De plus, plus l'irradiance est importante, plus les molécules apparaissent plus tardivement. Par exemple, pour une irradiance de 3,8 GW/cm², les bandes de TiO apparaissent au bout de 200 ns et sont maximales au bout de 5 µs. Pour une irradiance de 9,5 GW/cm², les bandes apparaissent au bout de 3 µs et sont maximales au bout de 10 µs.

Ainsi, le filtre caractéristique du TiO (625 nm) permet de visualiser cette molécule. Cependant, les expériences de spectrométrie moléculaire montrent que la molécule TiO est localisée en des points précis du plasma, très proches de la surface de la cible.

Néanmoins, les expériences de spectroscopie indiquent qu'il y a aussi beaucoup de raies du Ti I dans cette zone spectrale. Ainsi, l'imagerie spectrale seule ne permet pas de différencier le Ti I de la molécule TiO.

III - 4 - Bilan intermédiaire des résultats obtenus avec le laser Brilliant b

La spectroscopie montre que le filtre à 326 nm est caractéristique des raies du Ti II, et que le filtre à 500 nm est caractéristique des raies du Ti I. En revanche, le filtre à 625 nm est potentiellement caractéristique du TiO. Mais les analyses par spectroscopie montrent une contribution majoritaire du Ti I dans cette gamme de longueur d'onde.

Par ailleurs, l'analyse spectroscopique dans ces différentes régions montre que pour des instants inférieurs à 500-600 ns, la lumière émise par le plasma correspond à un rayonnement continu, caractéristique du phénomène de Bremsstrahlung. Ce sont donc les électrons qui émettent ce rayonnement. Il n'y a pas encore de transport de matière dans l'enveloppe du plasma. Sur les images, ce rayonnement prend la forme d'un bulbe hémisphérique. Cependant, on note durant cette première période dans le spectre, la présence de raies caractéristiques de l'atome d'azote ionisé (N II). On peut supposer que la plume est composée d'un plasma hémisphérique de matière ablatée, entouré d'une couche d'atomes provenant de la dissociation de l'air ambiant lors de la propagation de l'onde de choc. Ce même phénomène a été observé dans le cas de l'aluminium dans le cadre de la thèse de Xueshi Bai (Bai, 2014).

Dans la région à 326 nm, on observe d'abord la croissance du bulbe hémisphérique. Vers 20 à 30 ns, la plume atteint sa croissance et sa luminosité maximales. En spectroscopie, pour ces mêmes instants, le signal du rayonnement continu est maximal. Ensuite, la luminosité de la plume diminue. On observe le même phénomène dans le cas du filtre à 500 nm, avec un maximum de luminosité autour de 100 ns.

Les analyses spectrométriques montrent l'évolution de raies caractéristiques des espèces à partir de 300 ns. Mais, c'est à partir de 500-600 ns que la contribution des raies devient prépondérante au rayonnement continu. On peut corrélérer ces résultats aux images qui montrent la formation d'une couronne de matière très proche de la surface. Cette matière semble correspondre aussi bien à du titane neutre et ionisé, voire même à la formation de TiO. On note que contrairement au Ti I, le Ti II semble s'écarter du centre de la plume. Le TiO se formant par recombinaison avec du titane ionisé, on peut comprendre la disparition de TiO au centre de la plume, observée par spectroscopie.

On peut penser que l'expansion de la plume dans l'air associée à la propagation d'une onde de choc va engendrer une contre-pression, qui confine la matière proche de la surface pendant une longue période. On peut se demander après disparition de l'onde de choc, si cette matière ne va pas se recondenser et retomber sur la surface. De plus, la disparition de l'onde de choc peut engendrer une aspiration de l'air environnant, qui peut avoir une conséquence sur la réactivité du titane durant la condensation.

En pratique, dans le cas du laser Brilliant b, on observe un dépôt de particules en surface de la zone traitée. Mais il est difficile de recueillir des particules éjectées du plasma sur des plaques témoins. M. Cirisan a montré que la vitesse d'expansion de la plume est supersonique (Cirisan, 2010), ce qui signifie que s'il y a formation de particules provenant de l'expansion du plasma, elles vont se former très loin de la surface. Ainsi, le recueil de particules avec le laser Brilliant b n'est pas chose aisée.

IV - Applications aux lasers industriels

L'expérience d'imagerie a également été mise en place avec une source laser industrielle Nd:YAG LUCE 1064 nm (Brigth Solutions). La principale différence avec le laser Brilliant b est la fréquence de tir qui varie de 2 à 100 kHz. Il s'agit de réaliser une expérience dans des conditions de marquage laser. Rappelons que comprendre la formation de nanoparticules c'est comprendre leurs influences sur les procédés lasers. Utiliser le laser Brilliant b dans un premier temps permet de s'assurer de la reproductibilité du phénomène d'un impact à l'autre, car un spectre (ou une image) est acquis(e) pour un impact différent. En effet, ce laser est conçu pour être utilisé en laboratoire et assurer une certaine reproductivité

du faisceau laser au cours de son utilisation. Pour étudier le phénomène de formation de nanoparticules, il est nécessaire de pouvoir compter sur une source d'énergie robuste. Par ailleurs, les sources industrielles sont conçues pour assurer une reproductibilité à grande échelle. En d'autres termes, la reproductibilité est assurée pour l'effet induit, peu importe si des différences persistent entre une série d'impulsions laser.

Ainsi le laser Brillant b a été utilisé pour caractériser d'un point de vue spatio-temporel le plasma. En revanche pour la caractérisation des nanoparticules nous avons utilisé une source industrielle à haute fréquence car les études précédentes montrent que le phénomène de formation des nanoparticules est amplifié. Les fréquences rapides entraînent néanmoins une perte d'énergie par impulsion du faisceau laser. Les domaines d'irradiance à étudier sont donc plus faibles que ceux utilisés avec le laser Brillant.

Il est donc nécessaire de réaliser une étude du plasma avec une source industrielle pour pouvoir comparer si les structures mises en évidence avec le laser de laboratoire sont aussi observées. De plus comme indiqué précédemment, c'est cette source que nous allons utiliser dans la suite de notre étude.

IV - 1 - Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé avec cette source est le même que celui utilisé précédemment dans la Figure 28. Seule la source laser a été modifiée. Cette dernière présente les caractéristiques du Tableau 13.

Source laser	Longueur d'onde	Durée d'impulsion	Gamme de fréquence	Diamètre du faisceau	Gamme d'irradiance	Gamme de fluence
LUCE	1064 nm	5 ns	2 à 100 kHz	110 μm	(0,5 à 2, 5) GW/cm^2	2,5 – 12,5 J/cm^2

Tableau 13 : Caractéristiques du laser LUCE 1064 nm

Comme pour l'expérience avec le laser Brillant b, la prise de vue et le tir laser doivent être synchronisés. Pour réaliser cette synchronisation, nous avons utilisé une ligne à retard DG 535. Le signal de la carte de commande du laser est envoyé à l'entrée T_0 de la ligne à retard. Le signal servant au déclenchement du laser est généré par cette ligne sous la forme

d'un signal porte, de retard nul et de largeur de 5 μ s. Le signal déclenchant la caméra est quant à lui retardé de 7,382 μ s et envoyé au générateur de la caméra. Ce décalage a été ajusté afin de définir l'instant initial ($t = 0$) de l'acquisition à la première émission de rayonnement du plasma. On note que les instants initiaux sont les mêmes pour les expériences de spectroscopie et d'imagerie.

Le même type de série d'images a été enregistré avec les trois filtres interférentiels pour une irradiance laser de 0,083 GW/cm². Les paramètres d'acquisition de la caméra ICCD ont été modifiés car la durée de vie d'un plasma kHz est plus courte qu'un plasma 10 Hz (Ememaga, 2010). Les paramètres d'acquisition choisis sont regroupés dans le Tableau 14.

Délai (ns)	1386-1486	1386-1986
Porte (ns)	2	2
Images	51	61
Image/ns	Image/2	Image/10

Tableau 14 : Paramètres d'acquisition de la caméra ICCD

IV - 2 - Analyses des résultats et comparaison avec la spectroscopie

Les séries d'images obtenues pour les trois filtres sont présentées dans les Figure 44 à Figure 46. Pour le filtre à 326 nm (région Ti II), la plume plasma a également une forme hémisphérique. Son expansion est cependant plus rapide car sa taille maximale est atteinte plus rapidement, au bout de 6 ns. Cependant, la taille de la structure hémisphérique obtenue oscille au cours du temps sur 200 ns puis sa taille et son intensité diminuent au cours du refroidissement du plasma sur les 300 ns restantes. La dernière image exploitable est obtenue à 560 ns. Ainsi la durée de vie est 10 fois plus courte que celle obtenue avec le laser Brilliant.

Pour le filtre à 500 nm (région Ti I), on obtient le même type de structure avec un centre de symétrie commun avec la structure du Ti II. Les dimensions des images et les niveaux de gris étant les mêmes que pour le Ti II, on peut déduire que la structure du Ti I est au cœur de la structure du Ti II. La plume est constituée de couches concentriques où l'atome est au cœur de la structure et les espèces ionisées au bord, à l'interface plasma-gaz environnant (Bai, 2014).

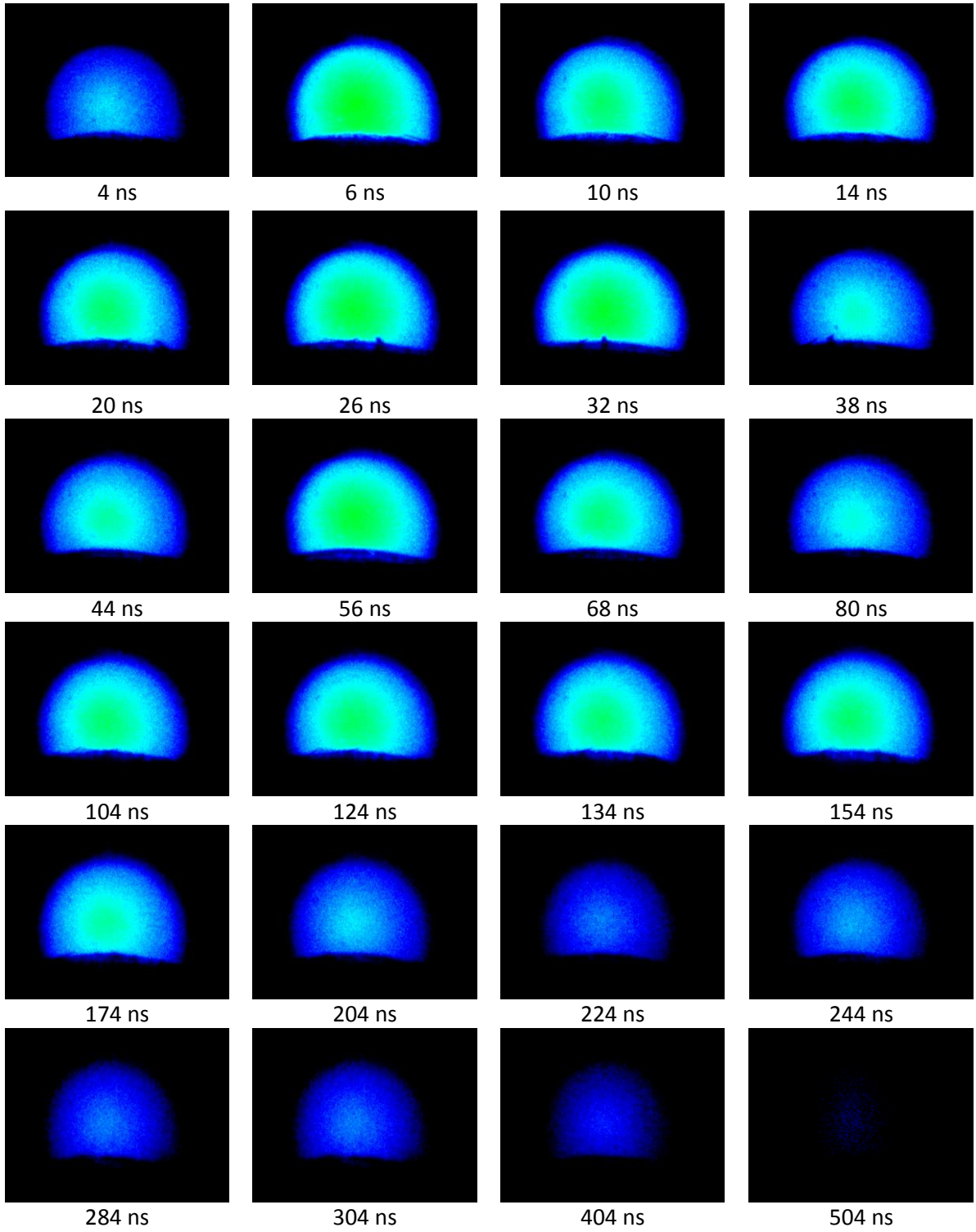


Figure 44 : Evolution de la plume plasma réalisée avec le filtre à 326 nm pour la région du Ti II (Laser LUCE 1064 – 2 kHz – 5 ns – 0,083 GW/cm²)
Les dimensions de chaque image sont de 3,74 × 2,92 mm.

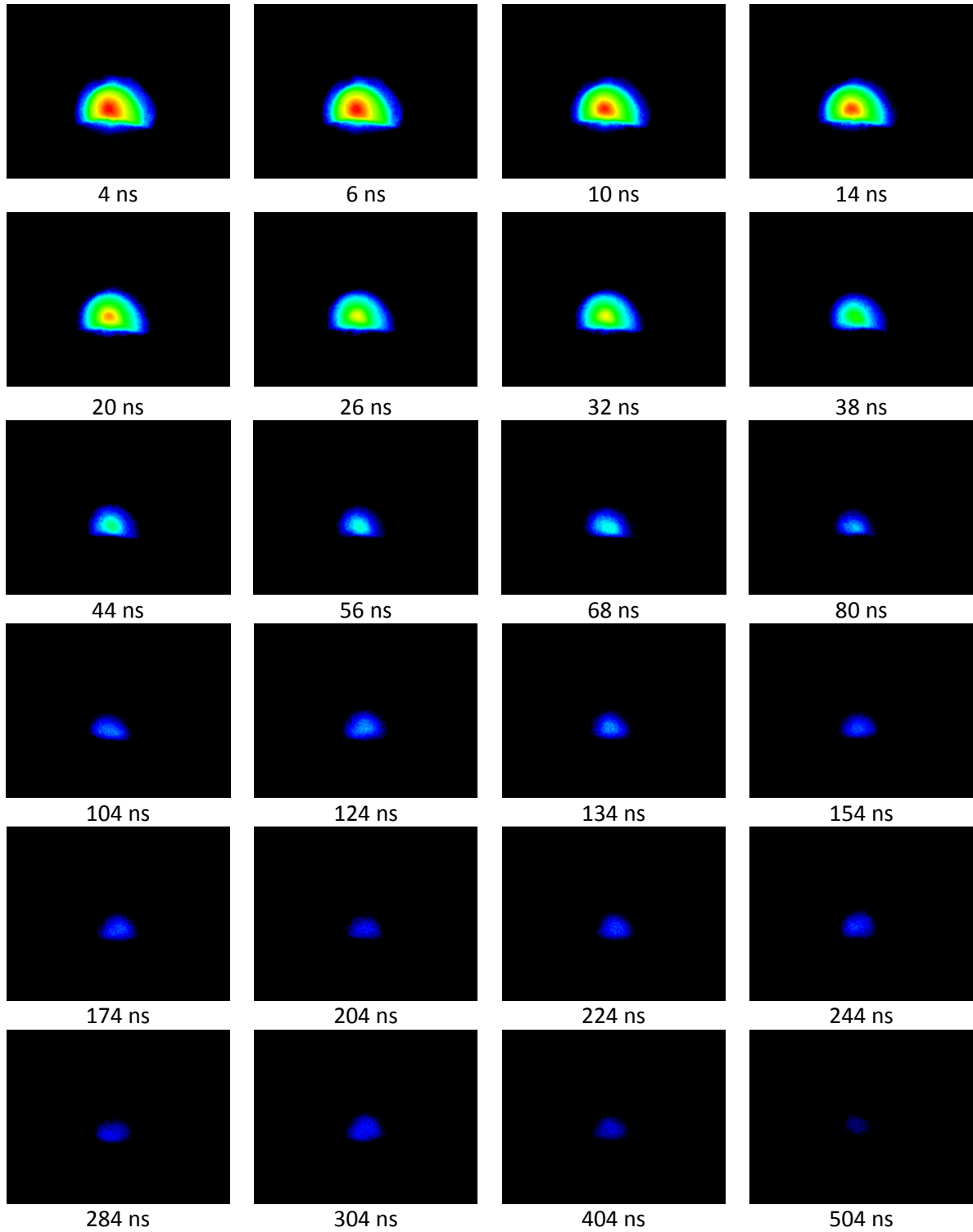


Figure 45 : Evolution de la plume plasma réalisée avec le filtre à 500 nm dans la région du Ti I (Laser LUCE 1064 – 2 kHz – 5 ns – 0,083 GW/cm²)
Les dimensions de chaque image sont de $3,74 \times 2,92$ mm.

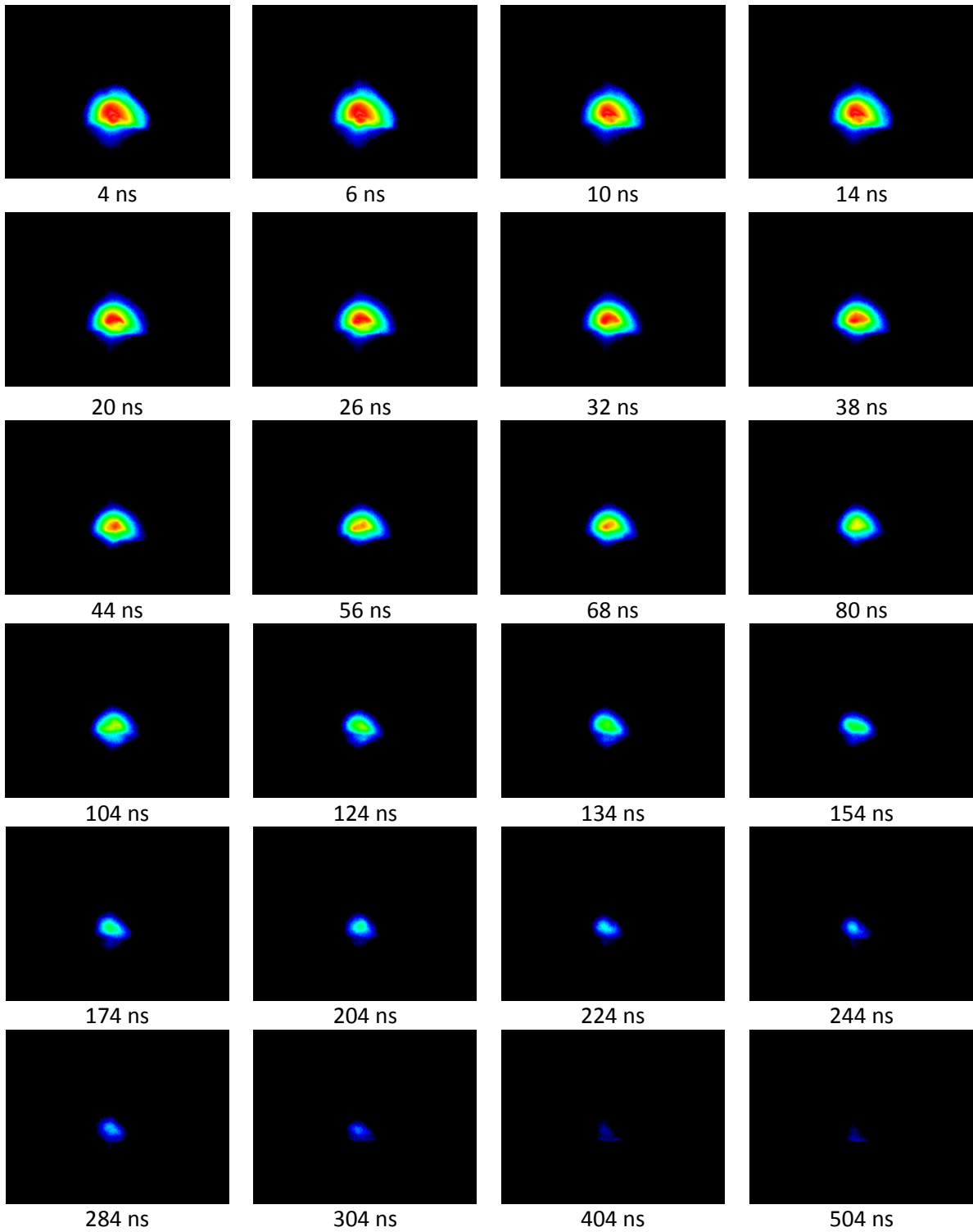


Figure 46 : Evolution de la plume plasma réalisée avec le filtre à 625 nm dans la région du TiO (Laser LUCE 1064 – 2 kHz – 5 ns – 0,083 GW/cm²)
Les dimensions de chaque image sont de 3,74 × 2,92 mm.

Afin de mieux interpréter ces résultats, une étude spectrométrique complémentaire a été réalisée (III - 2 -). Nous avons réalisé un enregistrement de spectres dans les zones de transmission des filtres et dans les mêmes conditions lasers que les images.

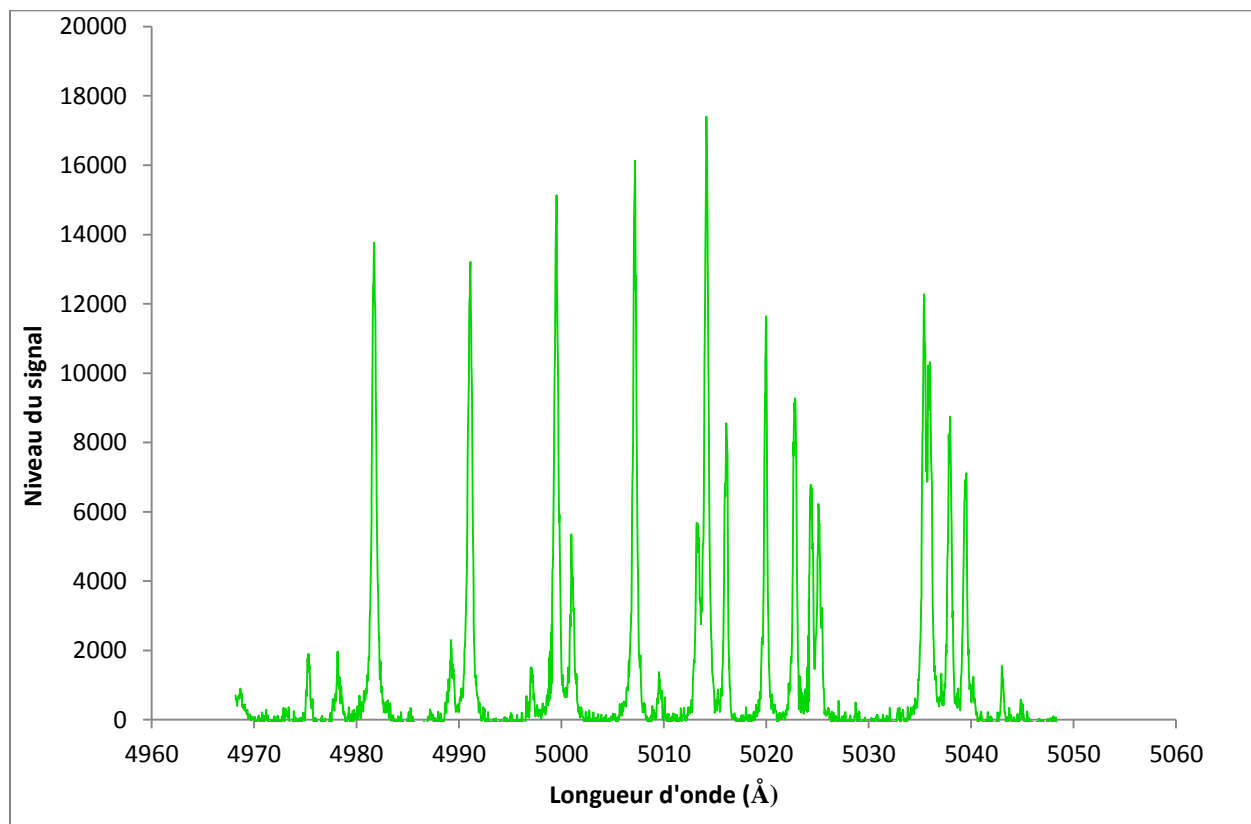


Figure 47 : Spectre de la région 500 nm obtenu à l'aide du laser LUCE

L'analyse des raies du spectre réalisé dans la région caractéristique du filtre à 500 nm montre uniquement la présence de raies du Ti I (Figure 47). De même l'analyse des raies du spectre réalisé dans la région caractéristique du filtre à 326 nm témoigne uniquement de la présence de raies du Ti II. On considère par la suite que le filtre à 500 nm indique la présence de titane atomique et le filtre à 326 nm indique la présence de titane ionisé.

Dans le cas du laser Brilliant, l'analyse temporelle permettait de détecter la présence du rayonnement continu du plasma aux premiers instants. La plume générée par le laser Luce est beaucoup plus petite et moins lumineuse, nous avons donc dû augmenter le temps d'intégration du détecteur ICCD. Les spectres sont réalisés avec une porte d'acquisition minimale de 50 ns. Dans ces conditions on observe un spectre de raies dès les premiers

instants. On peut donc considérer que la durée de présence du rayonnement continu du plasma est nettement inférieure à 50 ns.

Les mêmes conclusions que pour le laser Brilliant peuvent être faites pour le filtre TiO. Il y a peu de différences entre les images obtenues pour le Ti I et celles obtenues pour le TiO.

V - Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une expérience d'imagerie spectrale, qui permet de visualiser globalement l'expansion de la plume. Celle-ci est réalisée successivement avec trois filtres caractéristiques des différentes espèces. Un premier filtre centré sur 500 nm permet de localiser le titane neutre Ti I. Un deuxième filtre centré sur 326 nm est caractéristique du titane ionisé Ti II. De plus, un troisième filtre centré sur 625 nm permet d'observer la molécule de TiO mais la présence de beaucoup de raies du titane neutre dans cette région ne permet de juger de la contribution de chaque espèce.

Ainsi, des séries d'images dans les conditions de traitement de surface ont été réalisées avec deux sources lasers : une source de laboratoire (laser Brilliant b) et une source industrielle (laser de marquage LUCE 1064 nm). L'imagerie montre des différences de structure de la plume entre ces deux lasers, qui semblent correspondre à deux régimes d'ablation différents.

Dans le cas du laser Brilliant, la taille de la plume est importante et sa durée de vie est de l'ordre de la dizaine de microseconde. Au début, on observe une structure hémisphérique en expansion. L'analyse spectrométrique indique un rayonnement continu, caractéristique d'un plasma opaque. La présence de raies de l'azote ionisé laisse supposer que la plume est composée d'un plasma hémisphérique de matière ablatée, entouré d'une couche d'atomes provenant de la dissociation de l'air ambiant (dans notre cas nous avons observé de l'azote ionisé). Une telle structure est caractéristique du régime d'onde de détonation (Laser Supported Detonation) (Root, 1989). Après 500 ns, on observe une concentration de matière localisée proche de la surface de la cible et qui stagne à cette position. Cette matière est constituée à la fois d'espèces neutres et ionisées. La présence de TiO laisse supposer qu'un flux d'oxygène se crée à la base de la plume. Cette localisation de matière visualisée sur les

images proche de la surface peut être mise en relation avec les résultats de spectroscopie d'émission obtenus dans le chapitre 2. Nous avons observé que l'étude des caractéristiques physiques du plasma (température et densité électronique) montrait l'existence d'une zone proche de la surface où semble être localisés les éléments émetteurs (titane).

Dans le cas du laser LUCE, on observe au contraire une organisation concentrique avec le titane neutre entouré de titane ionisé. Une telle structure est caractéristique du régime d'onde combustion (Laser Supported Combustion) (Root, 1989).

Pour une meilleure visualisation du rayonnement émis par les espèces atomiques, il serait préférable de pouvoir soustraire le rayonnement continu de l'image. Une méthode classique est d'enregistrer une image avec un filtre spécifique à une espèce atomique et une seconde image dans une région spectrale proche de la précédente, mais dépourvue de raie d'émission de l'élément. Dans le cas de l'aluminium, cette méthode a permis d'observer la localisation des différentes espèces. Mais dans le cas du titane, le spectre d'émission n'a pas permis de trouver une région sans raie d'émission du titane.

Il apparaît donc que la structure de la plume plasma dépend des paramètres énergétiques. Il s'en suit forcément une influence sur les mécanismes de formation des nanoparticules. De plus, s'il n'y a pas une seule et même structure de plume, il n'y a donc pas un seul mécanisme de formation de nanoparticules dans la plume plasma.

Dans le cas du laser Brilliant b, on observe un dépôt de particules en surface de la zone traitée qui peut être expliqué par une condensation de la matière retenue proche de la surface lors de l'expansion de la plume. Parallèlement la vitesse d'expansion de la plume dans l'air est associée à une onde de choc supersonique, ceci entraîne une formation des nanoparticules très loin de la surface. On peut donc expliquer la difficulté de recueillir ces particules en vol.

Dans le cas du laser Luce, on observe un régime d'onde de combustion correspondant à une vitesse d'expansion moins rapide. Ainsi la dispersion de la matière dans l'air, le refroidissement, puis la condensation s'effectue plus proche de la surface d'origine de la matière. On comprend ainsi qu'il est plus aisé de recueillir des nanoparticules dans le volume autour de la zone d'impact laser.

**Partie 2 : Analyse des particules formées dans la
plume plasma générée par irradiation laser
d'une surface métallique**

Chapitre 4 : Pertinence d'une analyse par S.A.X.S. des particules formées dans la plume plasma

CHAPITRE 4 : PERTINENCE D'UNE ANALYSE PAR S.A.X.S. DES PARTICULES FORMEES DANS LA PLUME PLASMA	125
I - DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES PAR UNE PARTICULE FINE	127
I - 1 - PRINCIPE DE LA DIFFUSION DES RAYONS X	127
I - 2 - FAISABILITE D'UNE EXPERIENCE S.A.X.S. SUR UN PLASMA LASER : DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL	129
I - 3 - PRINCIPE DE L'EXPLOITATION DES COURBES DE DIFFUSION OBTENUES PAR S.A.X.S.	132
II - RESULTATS OBTENUS PAR S.A.X.S. SUR LES SUBSTRATS METALLIQUES	136
II - 1 - CAS DES METAUX DE TRANSITION	136
II - 1 - 1. Cas du titane : cible modèle	136
II - 1 - 2. Cas du fer	137
II - 2 - CAS DE L'ALUMINIUM : NON METAL DE TRANSITION	138
II - 3 - PREMIER BILAN SUR LA FAISABILITE D'UNE EXPERIENCE S.A.X.S.	139
III - CORRELATIONS ENTRE ANALYSES IN-SITU ET EX-SITU	142
CHOIX DES METHODES DE CARACTERISATION ET OBTENTION DES DEPOTS DE PARTICULES	143
III - 1 -	143
III - 2 - RESULTATS DES ANALYSES PAR ELEMENTS	146
III - 2 - 1. Cas des métaux de transition	146
III - 2 - 2. Cas de l'aluminium	156
III - 3 - BILAN DES ANALYSES IN-SITU ET EX-SITU	159
IV - UNE NOUVELLE EXPERIENCE A SOLEIL : DANS QUEL BUT ?	161

Comme évoqué au chapitre 1, les mécanismes de formation des nanoparticules ont une importance pour la compréhension des phénomènes observés lors des traitements de surface métallique par laser, en particulier sur les couches colorées d'oxynitrides formées en surface (Lavis, 2009). En effet, la formation de nanoparticules intervient dans la compréhension des mécanismes d'insertion d'oxygène et d'azote à l'extrême surface lors d'un traitement par laser en atmosphère réactive, tel que l'air (Lavis, 2009). Elles ont également une importance pour le comportement en frottement des couches colorées (Lucas, 2008). Les études citées dans le premier chapitre ne donnent pas d'information sur les mécanismes de formation des particules et sur leur localisation dans le plasma.

Dans cet objectif, une série d'observations a été réalisée sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL à Saint-Aubin (France) en décembre 2010, afin d'étudier ces particules au cours de leur formation et de déterminer leur taille in-situ. Cette expérience a été réalisée en collaboration avec l'Institut de Physique de Rennes (IPR) et le Centre de Lasers Intenses et Applications (CELIA) de Bordeaux. Cette première série d'essais a permis de mettre en évidence la faisabilité d'une telle étude dans le contexte des plasmas lasers.

Au vu des dimensions des nanoparticules mesurées, de l'ordre de 5 à 10 nm (Shupyk, 2009), il a été décidé d'utiliser une méthode d'investigation dont le faisceau sonde est constitué par des rayons X ($\lambda_{RX} = 9 \text{ keV} = 0,15 \text{ nm}$). Dans une étude précédente de l'IPR, la diffusion à faibles angles d'un tel rayonnement, appelé en anglais « Small Angle X-ray Scattering » (SAXS) a été utilisée pour mettre en évidence des nanopoudres de tailles comparables dans des flammes de combustion (Mitchell, 2009; Stasio, 2006; Ossler, 2009) et des boules de feu (Mitchell, 2008) soit dans des gaz ionisés, donc des plasma (Nardi, 1998; Plech, 2013). Même si les échelles de temps et les dimensions ne sont pas comparables, la fraction de seconde pour la combustion et la microseconde pour les traitements laser, les milieux sondés demeurent semblables dans le sens où ils mettent en jeu des milieux ionisés, à savoir des plasmas.

Le chapitre 4 présente le principe des mesures par diffusion aux petits angles des rayons X, l'exploitation des données ainsi obtenues et les premiers résultats dans le contexte de notre étude. La pertinence et la cohérence des résultats obtenus seront ensuite discutées grâce à des analyses ex-situ des nanoparticules induites par traitement de surfaces métalliques par laser.

I - Diffusion des rayons X aux petits angles par une particule fine

I - 1 - Principe de la diffusion des rayons X

La diffusion d'un faisceau lumineux est couramment utilisée pour sonder les milieux dilués de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique. L'expérience classique, illustrée dans la Figure 48, consiste à éclairer un échantillon de matière avec un faisceau monochromatique de rayons X de vecteur d'onde incident \vec{k}_i . Une partie du faisceau de rayons X, de longueur d'onde λ traverse l'échantillon sans être modifiée, une autre partie est absorbée et une dernière partie du faisceau de vecteur d'onde \vec{k}_f interagit avec la matière. Elle est alors diffusée de manière élastique, donc à énergie constante, ainsi $|k_i| = |k_f|$. On définit alors l'angle de diffusion noté θ traduisant la déviation angulaire du faisceau de rayons X incident. Le vecteur de diffusion résultant \vec{q} est défini par $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$. La norme de ce vecteur est donnée en m^{-1} (soit l'inverse d'une longueur) par l'équation (17) :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (17)$$

On place alors un détecteur à l'angle de diffusion θ et on mesure l'intensité $I(q)$ diffusée dans l'espace environnant. Les hétérogénéités de l'échantillon provoquent la diffusion du faisceau incident. Seules celles dont la taille est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde λ du faisceau de rayons X diffusent le faisceau.

Notre expérience de diffusion est une expérience de diffusion qui mesure la dépendance de l'intensité $I(q)$ en fonction de la norme du vecteur de diffusion q . Dans les milieux dilués, cette expérience permet de remonter à la taille, à la forme et à l'organisation de la surface des particules formées dans le plasma laser.

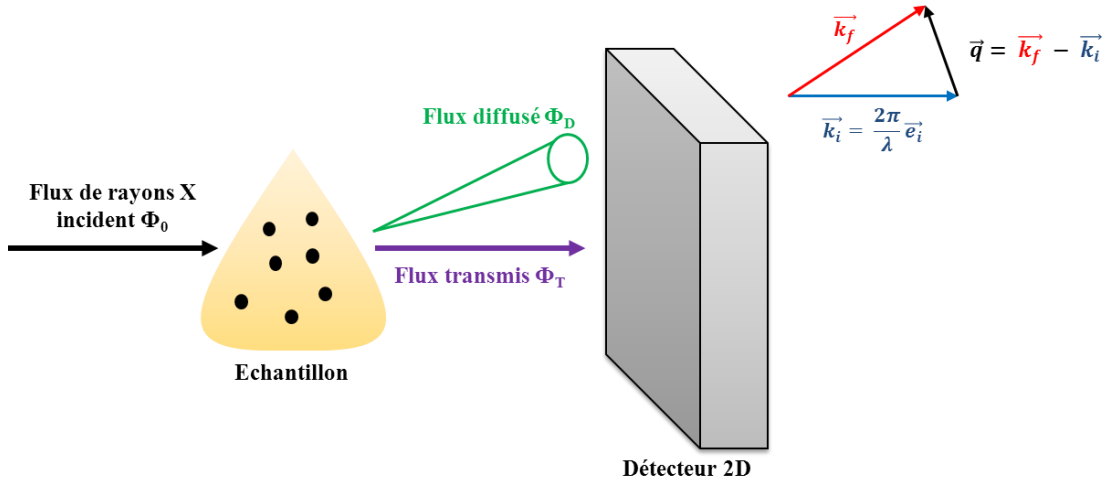


Figure 48 : Schéma d'une expérience de diffusion d'un faisceau de rayons X, où le flux incident, Φ_0 , traverse l'échantillon, en subissant une déviation angulaire, 2θ caractérisée par le vecteur diffusion, \vec{q} , (différence entre le vecteur d'onde du faisceau diffusé, \vec{k}_f , et le vecteur d'onde du faisceau incident, \vec{k}_i , en \AA^{-1}) (Perez, 2013)

On sait que les tailles sondées dans l'échantillon varient selon l'inverse de la norme q du vecteur de diffusion et par suite proportionnellement à la longueur d'onde. Par conséquent, si on veut détecter des particules dont le diamètre est compris entre 1 et 10 nm, il faut utiliser un faisceau incident de rayons X d'énergie E , de l'ordre d'une dizaine de keV. Si le détecteur est placé dans des conditions dites aux petits angles (Small pour le 1^{er} S de l'acronyme SAXS), il est donc possible de sonder des petites normes de vecteur de diffusion q , c'est-à-dire des petites échelles dans l'échantillon.

Par ailleurs, si le détecteur est placé à des petits angles θ par rapport au faisceau de rayons X incident, on peut approximer la norme du vecteur de diffusion à $q = 2\pi\theta / \lambda$. Les conditions de la diffraction par un objet sphérique de diamètre d , donnent $\theta = \lambda/d$. Alors la taille des particules détectées est de l'ordre de $d = 2\pi/q$ (Destremaut, 2009).

I - 2 - Faisabilité d'une expérience S.A.X.S. sur un plasma laser : description du dispositif expérimental

Comme indiqué dans l'introduction de ce chapitre, la pertinence des mesures réalisées par S.A.X.S. afin de déterminer la taille et la forme des nanoparticules a nécessité une première série d'expériences conduites sur la ligne SWING au synchrotron Soleil. Il s'agissait de déduire à partir de la variation de la norme du vecteur de diffusion q , la taille, la forme et l'organisation de la surface des particules en cours de formation en fonction de l'irradiance laser pour les trois cibles déjà étudiées par M. Cirisan (Cirisan, 2010), le fer, l'aluminium et le titane.

La configuration d'une telle expérience est représentée à la Figure 49. Le plasma laser formé au-dessus d'une cible métallique est sondé à l'aide d'un faisceau synchrotron de rayons X.

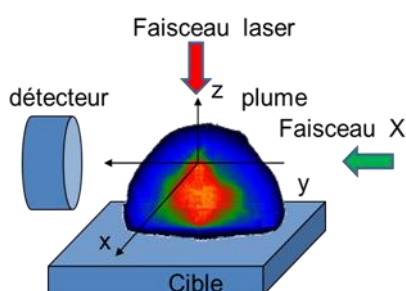


Figure 49 : Dispositif expérimental montrant une expérience de diffusion du faisceau synchrotron en présence d'un plasma laser

Ainsi des plaques de 1 mm d'épaisseur en titane, en aluminium ou en fer ont été irradiées dans l'air par un faisceau laser de type Nd :YAG de longueur d'onde 1064 nm et de 5 ns de durée d'impulsion (largeur à mi-hauteur). Il s'agit de la source industrielle décrite précédemment et utilisée pour les expériences d'imagerie et de caractérisations ex-situ. Ses caractéristiques sont rappelées dans le Tableau 15.

Les valeurs des irradiances choisies sont de l'ordre du GW/cm^2 qui conduit dans l'air à l'obtention d'un plasma sur une cible en titane. Par ailleurs, cet ordre de grandeur d'irradiance laser conduit à la formation d'une couche d'oxynitride de titane à la surface de l'échantillon (Lavis, 2003) (Lavis, 2004). On peut alors considérer que les métaux forment dans de telles conditions d'irradiances, proches du GW/cm^2 , un plasma laser. Les conditions

d'irradiation des cibles en aluminium et en fer seront prises égales à celles utilisées pour l'étude de la formation des nanoparticules sur les cibles en titane.

Dans la configuration utilisée, le faisceau laser se déplace par rapport à la cible. Le déplacement du faisceau est assuré par une tête galvanométrique, permettant le balayage laser de la surface de la cible. Au cours de l'expérience, le déplacement du faisceau laser s'est fait sur une surface de 1 mm², centrée sur l'axe z, avec une vitesse de déplacement du faisceau laser sur la cible égale à 1 mm/s selon des lignes parallèles distantes de 0,02 mm. Le faisceau synchrotron, dont les dimensions spatiales étaient de 300 µm suivant l'axe x et de 80 µm suivant l'axe z, avait été utilisé avec une énergie de 9 keV. Cette énergie a été choisie afin d'éviter les phénomènes de fluorescence du titane qui sont très importants vers 4,966 keV, valeur du niveau d'énergie K du titane. Par ailleurs, cette énergie permet de réduire l'absorption des rayons X par l'air ambiant. Le détecteur a été positionné à 3 mètres de la cible, ce qui limite la zone d'analyse au domaine des valeurs de q comprises entre 0,004 et 0,05 Å⁻¹, soit des diamètres de particules détectés compris entre 6 et 170 nm.

Source laser	Longueur d'onde λ	Durée d'impulsion τ	Gamme de fréquence f	Diamètre du faisceau focalisé	Gamme d'irradiance I	Gamme de fluence F
Luce 1064	1064 nm	5 ns	2 à 100 kHz	110 µm	0,5 à 1,2 GW/cm ²	2,5 à 6,0 J/cm ²

Tableau 15 : Caractéristiques de la source fournie par la société SILLTEC et utilisée pour conduire les irradiations des cibles de titane, de fer et d'aluminium

Le faisceau synchrotron traverse la zone située au-dessus de la cible à 0,5 mm selon l'axe z. Cette hauteur a été déterminée grâce aux simulations numériques réalisées en collaboration avec le CELIA, afin de situer la zone de formation des nanoparticules (Lescoute, Experimental observations and modeling of nanoparticle formation in laser-produced expanding plasma, 2008). Il a été montré que cette hauteur permet d'observer des particules dont les diamètres sont centrés sur 30 nm (Girault, 2012).

L'intensité du rayonnement synchrotron diffusé est enregistrée à l'aide d'un capteur CCD 2D en fonction de l'angle diffusé donc de la valeur de la norme q du vecteur diffusion.

Les mesures de l'intensité diffusée ont été effectuées par série de 50 acquisitions pour un même paramètre expérimental. Un exemple de courbe de diffusion ainsi obtenue après élimination de la diffusion de l'air est présenté dans la Figure 50.

Les 20 premières mesures ont été faites sans que le laser n'irradie la cible afin de connaître la contribution moyenne de la diffusion de l'air. Ensuite cette contribution a été soustraite au signal obtenu (Figure 50). Le temps d'acquisition et d'intégration du détecteur est d'environ 1 seconde. Aussi, compte-tenu de la répétitivité des irradiations du faisceau laser à la surface des cibles métalliques, entre 20 et 75 kHz, un nuage de particules se constitue au-dessus de la cible. Il est suffisamment dense, bien que la durée de vie de la plume plasma soit de l'ordre de la dizaine de microsecondes, pour générer un signal différent de celui obtenu sans laser (Figure 50). Néanmoins, il n'a pas été possible de cartographier la plume au cours de cette expérience, le signal diffusé représentant la moyenne d'une succession de tirs lasers. Par exemple, avec un temps d'acquisition d'une seconde et une fréquence laser de 20 kHz, l'intensité du signal diffusé correspond à une accumulation des signaux correspondants à 20 000 plumes consécutives (Lavis, 2012)

Sur la courbe de diffusion, apparaissent les points expérimentaux symbolisés par les croix et la régression de ces mêmes points. En effet, l'ajustement de cette courbe en fonction des valeurs de module du vecteur diffusion q , nous conduit à une détermination de la taille, de la forme et de l'organisation de la surface des particules présentes dans le plasma laser. Cette régression est basée sur la méthode unifiée de Beaucage décrite dans le paragraphe suivant (Beaucage, 1995).

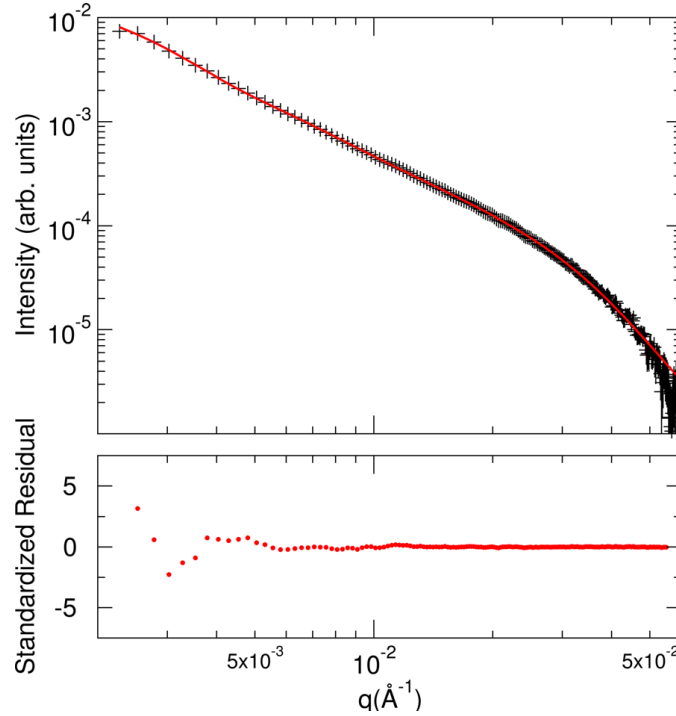


Figure 50 : Courbe de diffusion typique représentant l'évolution de l'intensité du vecteur d'onde diffusé en fonction de sa norme, obtenue sur une cible de titane avec une irradiane de 1,2 GW/cm² (Lavisse, 2012)

I - 3 - Principe de l'exploitation des courbes de diffusion obtenues par S.A.X.S.

Cette fonction d'ajustement de la méthode de Beaucage consiste à associer une fonction exponentielle et une loi de puissance (Beaucage, 1995). Cette loi peut s'appliquer plusieurs fois sur une même courbe de diffusion mais pour des domaines différents de valeurs de la norme du vecteur q . Ainsi, l'intensité $I(q)$ du signal diffusé en fonction de q est donnée par l'équation (18) :

$$I(q) = G \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) + B \left(q \left[\operatorname{erf}\left(\frac{q R_g}{\sqrt{6}}\right) \right]^{-3} \right)^p \quad (18)$$

Le premier terme de l'équation (18) est la fonction exponentielle dite de Guinier correspondant à la diffusion d'une particule sphérique de volume moyen V et de rayon de giration R_g ayant le même moment d'inertie que la particule sondée à l'origine du signal de diffusion dans le plasma. Le facteur G est donné par l'équation (19) :

$$G = N\Delta\rho_e^2 V^2 \quad (19)$$

avec N la densité en nombre des particules et $\Delta\rho_e$ est la densité de longueur de diffusion.

Le second terme de l'équation (18) est une loi de puissance décroissante, qui dépend également du rayon de giration R_g et aussi d'un indice, dit de Porod p , qui donne des informations sur la morphologie en surface des particules. Le facteur B est donné par l'équation (20) :

$$B = 2\pi N\Delta\rho_e^2 S \quad (20)$$

avec S la surface moyenne des particules.

Grâce à B , G et R_g , on peut calculer l'indice de dispersion PDI (PolyDispersity Index) qui donne la distribution en taille des particules. L'indice PDI est donné par l'équation (21) :

$$PDI = \frac{BR_g^4}{1,62 G} \quad (21)$$

Pour des particules sphériques de même taille moyenne, cet indice vaut 1. En revanche, pour des distributions dispersées en taille de particules sphériques, le rayon moyen pondéré des sphères est donné par l'équation (22) :

$$\langle R \rangle = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g \exp\left(-\frac{13\sigma^2}{2}\right) \text{ avec } \sigma = \sqrt{\ln \frac{PDI}{12}} \quad (22)$$

Pour chaque gamme de valeurs de q , on peut alors ajuster la courbe de diffusion par une fonction exponentielle dans la zone de Guinier et par une loi de puissance dans la zone de Porod. La Figure 51 montre le double ajustement réalisé sur une même courbe de diffusion en fonction des valeurs de q .

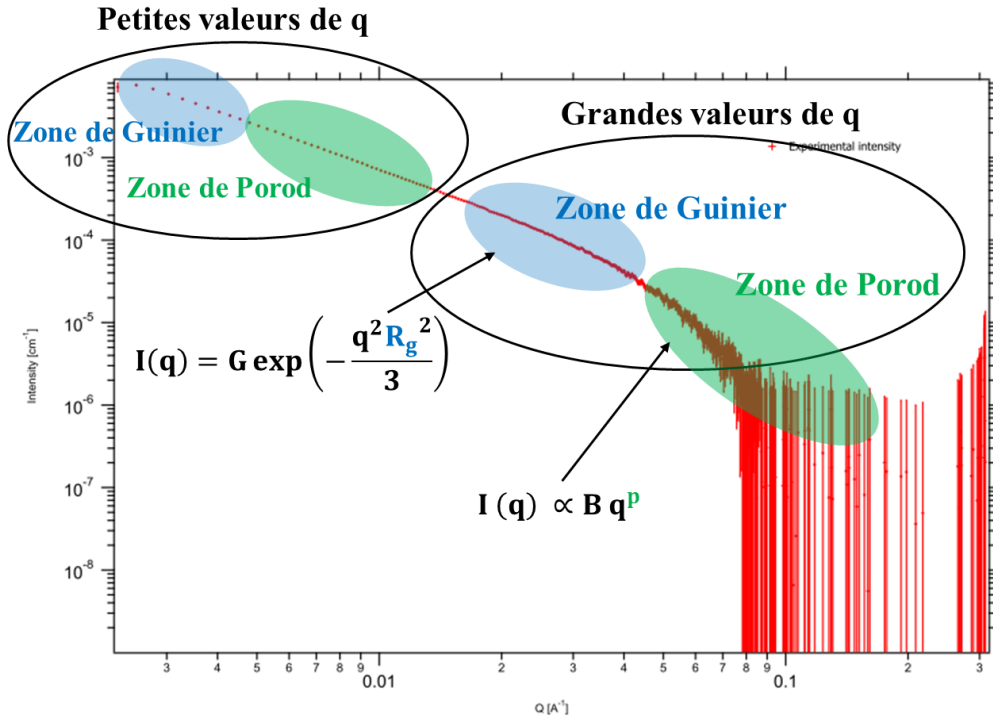


Figure 51 : Visualisation des zones de Guinier et de Porod pour différents rangs de valeurs de q sur une même courbe de diffusion

L'équation (2) fait apparaître deux paramètres déterminants dans l'exploitation des courbes de diffusion. Pour chaque gamme de q , on obtient le rayon de giration R_g des particules, qui correspond à la taille qu'auraient des particules sphériques de même moment d'inertie que les particules considérées. Quant à l'indice de Porod p , il indique la structure de la surface des particules. Ainsi, une valeur égale à « 2 » correspond à une organisation de particules sous forme de chaîne, telle une molécule de polymères, alors qu'une valeur de p égale à « 4 » indique que la surface est lisse ce qui correspond souvent à une particule de forme sphérique.

Pour appliquer la fonction d'ajustement de l'équation (2) aux courbes de diffusion obtenues, on utilise le programme IRENA développé par Ilavsky (Ilavsky, 2009). Celui-ci permet d'obtenir les valeurs les plus probables pour le rayon de giration R_g et l'indice de Porod p correspondant. Dans le cas de la Figure 51, on visualise deux zones de valeurs de q : les petites valeurs de 0,001 à 0,01 \AA^{-1} et les grandes valeurs de q de 0,01 à 0,1 \AA^{-1} .

Dans ce cas, on obtient deux tailles de particules (deux valeurs pour R_g) avec des structures en surface différentes (deux valeurs de p).

L'intensité $I(q)$ du signal diffusé en fonction de q est donnée dans le cas de deux catégories de particules par l'équation (23) (Beaucage, 1995) :

$$\begin{aligned} I(q) \approx & G_1 \exp\left(-\frac{q^2 R_{g,1}^2}{3}\right) + B_1 \exp\left(-\frac{q^2 R_{sub}^2}{3}\right) \times \left\{ \frac{\left[\operatorname{erf}\left(\frac{q R_{g,1}}{\sigma^{1/2}}\right) \right]^3}{q} \right\}^{P_1} \\ & + G_2 \exp\left(-\frac{q^2 R_{g,2}^2}{3}\right) + B_2 \left\{ \frac{\left[\operatorname{erf}\left(\frac{q R_{g,1}}{\sigma^{1/2}}\right) \right]^3}{q} \right\}^{P_2} \end{aligned} \quad (23)$$

Cette fonction d'ajustement a été appliquée aux courbes de diffusion obtenues sur les trois substrats métalliques, aluminium, titane et fer, pour des irradiances lasers différentes. Les résultats obtenus pour chacun des substrats sont présentés dans le paragraphe suivant.

L'ensemble des analyses des courbes de diffusion a été réalisé à Rennes par nos collègues de l'Institut de Physique de Rennes : Jean-Luc Le Garrec et Brian Mitchell.

II - Résultats obtenus par S.AX.S. sur les substrats métalliques

Nous venons de voir que deux types de particules sont présents dans la plume. Elles correspondent à deux rayons de giration différents R_{g1} et R_{g2} , associées à deux indices de Porod p_1 et p_2 différents. Les particules formées peuvent alors être classées en deux catégories : les petites de forme sphérique (indice de Porod p égal à 4) dont la taille est sensiblement inférieure à 10 nm et les plus grosses dont le diamètre est de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres dont la structure est celle d'une chaîne car l'exploitation de la région considérée conduit cette fois-ci à un indice de Porod p égal à 2 (Lavis, 2012). Voici les résultats obtenus sur les trois types de substrats métalliques.

II - 1 - Cas des métaux de transition

II - 1 - 1. Cas du titane : cible modèle

Les courbes de diffusion obtenues conduisent à estimer une taille comprise entre 6,7 et 8,0 nm si l'irradiance est supérieure à 0,75 GW/cm² alors qu'elle atteint 16 nm pour 0,5 GW/cm². Elles peuvent s'associer pour former des colliers (comme des perles), formant alors des agrégats de particules d'environ 50 à 100 nm. Le Tableau 16 résume les résultats obtenus pour les échantillons de titane en fonction de l'irradiance laser. On observe clairement l'influence des conditions lasers sur la formation des nanoparticules, et sur leur taille en particulier. Si l'irradiance laser diminue, la taille des petits agrégats augmente, alors que la taille des grands agrégats diminue.

<u>Paramètres lasers</u>		<u>Structure des particules</u>			
Fréquence (kHz)	Irradiance (GW/cm ²)	R _{g1} (nm)	p ₁	R _{g2} (nm)	p ₂
20	1,2	74	2,1	6,7	4,0
50	0,75	66	2,1	8,0	4,0
75	0,5	55	1,9	16,0	4,0

Tableau 16 : Evolution du rayon de giration R_g et de l'indice de Porod p des deux catégories de particules obtenues sur des cibles en titane en fonction de l'irradiance laser

II - 1 - 2. Autre métal de transition courant, le fer

L'irradiation de cible en fer avec une irradiance de 0,75 GW/cm² conduit à des agrégats dans des zones correspondant à un vecteur de diffusion différent de ceux observées lors des essais réalisés sur le titane et l'aluminium. L'exploitation des courbes correspondantes conduit à une valeur de rayon moyen pour les petites particules égales à environ 4 nm soit une valeur à peu près deux fois plus petites que dans les cas du titane et de l'aluminium. Il s'agit vraisemblablement de structures assimilables à des sphères car l'indice de Porod est aussi égal à 4 (surface lisse). Mais compte tenu de la taille de ces particules seule une forme sphérique semble possible.

On n'observe pas directement une seconde zone de Guinier qui permettrait d'être plus sûr de la présence d'une seconde population de particules comme pour les cas du titane et de l'aluminium. La valeur du vecteur de diffusion choisie pour cette série d'expérience ne correspond pas suffisamment à une taille de particules proches de ces gros agrégats de plus d'une centaine de nanomètres de rayon de giration. Néanmoins, la valeur de l'indice de Porod égale à 2 indique qu'il s'agit toujours d'une agglomération de particules sous forme de chaîne. Ces particules se sont formées par agglomération très rapide des petites particules de 4 nm. Elles ont donc une taille supérieure à celle observée pour le titane ou l'aluminium proche de 70 nm.

Ainsi, on peut se demander pourquoi les cibles en fer conduisent à des grands agrégats de taille moyenne plus importante que celle des agrégats observés avec les cibles en titane et

en aluminium. Il n'est pas inutile de rappeler que certains oxydes de fer, notamment la maghémite, Fe_2O_3 (quadratique) et la magnétite (cubique) sont ferromagnétiques. Ces deux espèces cristallines, si elles correspondent à des formules brutes développées différentes, présentent tout de même une structure similaire, où en tout cas, toutes les deux construites à partir d'octaèdres FeO_6 (un atome de fer au centre d'un octaèdre délimité par 6 atomes d'oxygène) et de tétraèdres FeO_4 . Ces motifs peuvent donc tout à fait s'agglomérer plus rapidement que dans le cas du titane et de l'aluminium car ces petites nanoparticules sont magnétisables. Le comportement du fer semble donc à priori un peu différent de celui du titane et de l'aluminium, même si on observe toujours deux catégories de particules, des grosses et des petites de formes différentes, respectivement, en collier ou sphériques.

II - 2 - Cas de l'aluminium : caractère métallique marqué

Les analyses menées sur les échantillons d'aluminium avec une irradiance de $0,75 \text{ GW/cm}^2$, montrent une similitude avec les résultats obtenus sur les cibles de titane quant à l'évolution des tailles de nanoparticules formées. L'exploitation des courbes de diffusion montre la formation de petites particules sphériques d'environ 6 nm de diamètre et la formation de chaînes de particules plus grosses dont le diamètre est proche de 75 nm. On constate alors l'obtention de résultats très proches de ceux du titane.

Cependant, on observe une évolution de la quantité de poudre formée au cours de la succession des impacts au cours de l'enregistrement d'une mesure en fonction du temps (Figure 52). Ceci montre que les gros agrégats proviennent des petits. Une telle évolution, montre la variation de la taille des deux catégories de nano-agrégats, grosses notées $R_{g,1}$ et petites notées $R_{g,2}$.

Ainsi dans le cas des petites particules de rayon $R_{g,2}$, leur densité N_2 diminue, passant d'une valeur de 2.10^{11} à 6.10^9 particules / cm^3 , soient près de deux ordres de grandeur. Dans le même temps, la densité des grosses particules de rayon $R_{g,1}$ diminue également de 3.10^7 à 8.10^6 particules / cm^3 . Cela traduit bien une agrégation des petites particules. On a pu observer une légère augmentation de ces deux rayons de giration au cours des enregistrements. Ceci peut provenir de l'accumulation des particules formées qui engendre un mélange susceptible

de modifier la diffusion du faisceau synchrotron dans le plasma. On voit d'ailleurs que la densité des grandes particules N_2 évolue au fur à mesure des essais.

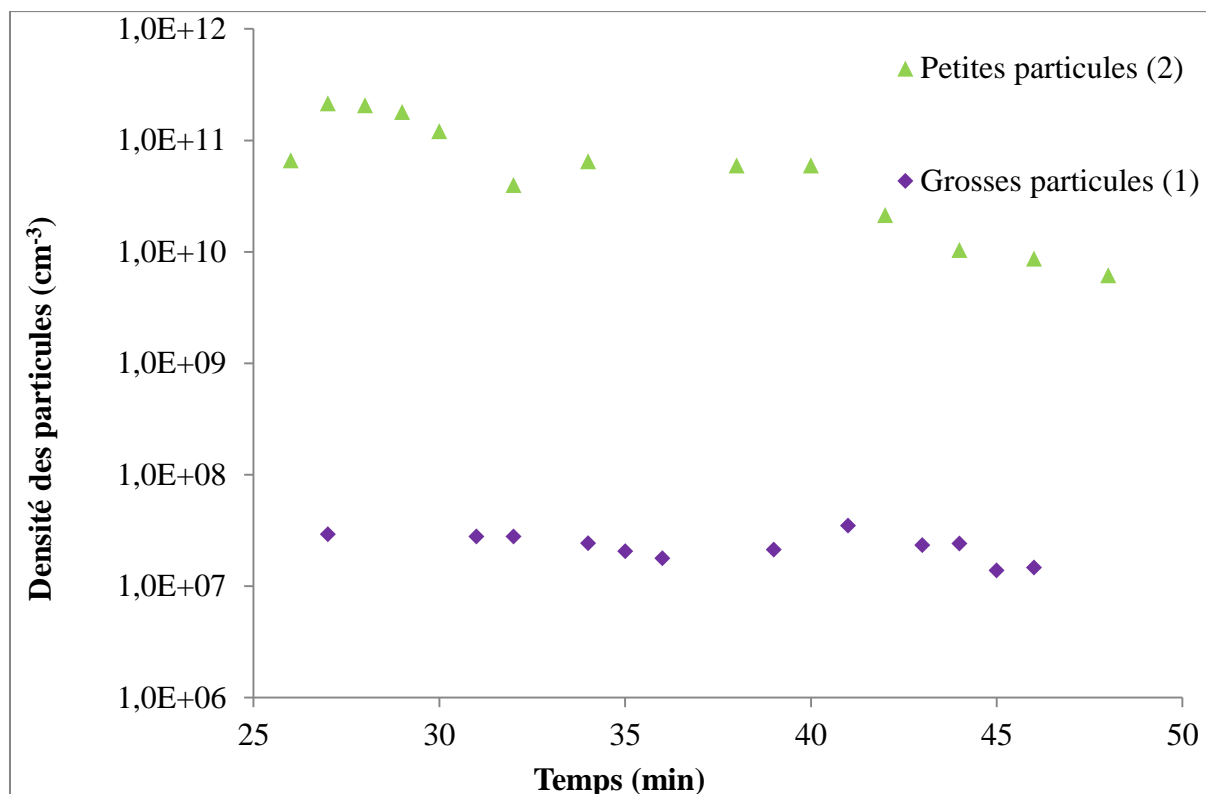


Figure 52 : Evolutions de la quantité en nanoparticules en fonction du temps de mesure et des catégories de particules dans le cas d'une cible en aluminium

II - 3 - Premier bilan sur la faisabilité d'une expérience S.A.X.S.

On propose de dresser un premier bilan des analyses in-situ réalisées par S.A.X.S. sur trois substrats métalliques dans le Tableau 17, qui présente la taille et la morphologie des particules obtenues par traitement de surface par laser.

<u>Substrat</u>	Titane	Aluminium	Fer
Rayon de giration R_{g1}	8	6	4
Indice de Porod p	4	4	4
Forme	Sphérique		
Rayon de giration R_{g2}	66	75	> 100
Indice de Porod p	2	2	2
Forme	Chaîne		

Tableau 17 : Résultats déduits des courbes de diffusion obtenues par S.A.X.S. pour les deux catégories de particules (0,75 GW/cm²)

Il faut relativiser la valeur des résultats obtenus au cours de cette expérience en particulier pour les petites particules (R_{g1}), compte-tenu des conditions expérimentales de cette première expérience au synchrotron Soleil (optimisées pour des tailles de particules de 30 nm). En effet, l'optimum de détection a été effectué en positionnant un échantillon de bécot d'argent et en plaçant le plan des détecteurs à 3 mètres afin de pouvoir bien analyser des tailles voisines de 30 nm, ce qui correspond à un intervalle pour les valeurs du vecteur diffusion, comprises entre 0,002 to 0,3 Å⁻¹ (Figure 51).

Dans le cas du fer, d'une part pour les plus petits agrégats de 4 nm, et d'autre part pour les grands agrégats de plus 100 nm, on ne peut pas garantir la précision de ces estimations et ce d'autant plus que les faisceaux laser et synchrotron ne sont pas immobiles l'un par rapport à l'autre. En fait, le faisceau synchrotron sonde un volume dont les dimensions sont égales à 300 µm de large sur 80 µm de hauteur et une épaisseur d'environ 1 mm (diamètre de la plume estimé à 500 µm au-dessus de la surface (Cirisan, 2010)). Mais, le faisceau laser se déplace sur une zone de 1 mm² (déplacement du faisceau laser par une tête galvanométrique). Ainsi, le faisceau de rayons X ne sonde pas toujours la même zone. Tout ceci induit une augmentation de l'incertitude sur la détermination des rayons de giration, car on ne maîtrise pas exactement à la fois la position d'observation et sa direction. Cependant, les résultats obtenus donnent des valeurs tout de même plus significatives que celle obtenues notamment par I. Shupyk (Shupyk, 2009). Elles résultent de la sommation d'une vingtaine de mesures auxquelles on a éliminé le bruit de fond lui aussi estimé avec une vingtaine de mesure.

Dans le cas de la thèse de M. Cirisan (Cirisan, 2010), la dynamique de la plume plasma a été étudiée par imagerie rapide en fonction de la nature de la cible, pour les trois métaux utilisés ici. Les observations par imagerie du plasma dans le cas des trois matériaux donnent des différences de forme, de dimensions et d'expansion de la plume qui conduit à plutôt distinguer deux groupes de métaux, d'une part, le fer et le titane et d'autre part l'aluminium. En effet, les cibles de ce métal irradiées présentent une plume plasma plus allongée que le fer et le titane. En revanche, la vitesse d'expansion est plus sensible à la présence de l'atmosphère environnant que pour les cibles en fer ou en titane. Dans le cas des analyses S.A.X.S., le titane et l'aluminium ont des comportements similaires alors que le fer se distingue de ces deux derniers.

Par ailleurs, G. Clair a modélisé les vitesses d'expansion du plasma sur des cibles de cuivre irradiées par une source laser dans différents environnements gazeux. Ces calculs mettent en évidence le rôle des masses molaires des éléments constitutifs du gaz ambiant, non réactif et monoatomique. En effet, la contre pression aux phénomènes d'expansion de la plume laser est différente en fonction du gaz ambiant (Clair, 2011). L. Barilleau, en s'appuyant sur la modélisation d'E. Lescoute (Lescoute, 2008), a pu confirmer le rôle de la nature de l'atmosphère sur l'expansion du plasma. De plus, il a également montré l'importance de la nature de la cible sur l'expansion du plasma dans son environnement. On constate alors que ce sont les aspects physiques qui semblent influencer les divers phénomènes observés, ainsi que la détermination des grandeurs comme les vitesses d'expansion de la plume et les tailles des particules générées dans la plume. Les aspects physico-chimiques des trois métaux, l'aluminium, le fer et le titane ne semblent pas avoir d'impact sur ces grandeurs.

Mais, les approximations sur la maîtrise à la fois des conditions expérimentales et de la configuration choisies pour effectuer les enregistrements des courbes de diffusion par S.A.X.S., nécessitent d'être prudent sur nos conclusions quant aux comportements de ces trois éléments par rapport à leurs propriétés. Aussi, nous avons dû compléter ces mesures à l'aide d'autres analyses non directement effectuées en sondant la plume dans laquelle se forment les nanoparticules. Ces analyses ont nécessité la réalisation de dépôts sur des médias. On les qualifie donc d'analyses « ex-situ » car elles ont été effectuées à l'extérieur de la plume.

De plus, on a vu que la détermination des tailles obtenues par SAXS résulte de l'exploitation de courbes de diffusion qu'il faut notamment ajuster en utilisant l'hypothèse de la présence de deux types de particules (Beaucage, 1995). Aussi, une observation ex-situ permet d'étayer matériellement de telles hypothèses.

Pourtant, cette première expérience menée à Soleil a permis d'obtenir des résultats qui valident la pertinence d'utiliser le S.A.X.S., même si les échelles de mesures n'ont pas les mêmes dimensions que les échelles spatio-temporelles des phénomènes liés à la formation des particules.

En résumé, les expériences dites « Soleil 1 » menées sur trois substrats, l'aluminium, le fer et le titane (échantillon modèle), ont permis de vérifier que des particules pouvaient se former dans la plume. Les particules formées dans le plasma laser peuvent être classées en deux catégories :

- des petites particules sphériques dont le diamètre est inférieur à 10 nm
- et des grosses particules formant des agglomérats des premières particules sous forme de chaîne, dont la taille varie de 50 à 100 nm.

III - Corrélations entre analyses in-situ et ex-situ

Ainsi à la suite des essais réalisés au synchrotron Soleil, des dépôts de particules sur plaques de verre ont été réalisés pour les trois substrats métalliques dans les mêmes conditions expérimentales (même source laser et même paramètres opératoires). Le dispositif de récupération de particules est le même que celui utilisé par I. Shupyk, qui consiste à placer des plaques de verre de part et d'autre de la zone de traitement laser (Shupyk, 2009). Les dépôts de particules ont alors été analysés à l'aide de la spectroscopie micro-Raman, de la diffraction aux rayons X (DRX) en mode θ - θ et de la microscopie électronique à transmission (MET) en mode image, en mode diffraction et en mode spectrométrie à dispersion d'énergie, ou plus communément en mode EDX (Energy Dispersive X-ray). Ces caractérisations ex-situ ont été réalisées en collaboration avec l'équipe SIOM (Surfaces et Interfaces d'oxydes métalliques) du laboratoire ICB de l'université de Bourgogne (Sylvie Bourgeois, Carmen Marco de Lucas (spectroscopie micro-Raman) et Valérie Potin (METHR)), et le service DTAI

(Département Techniques d'Analyses – Instrumentation) du laboratoire ICB (Nicolas Geoffroy pour la DRX).

III - 1 - Choix des méthodes de caractérisation et obtention des dépôts de particules

Les techniques d'analyses utilisées avec leurs intérêts pour notre étude sont regroupées dans le Tableau 18.

Ces analyses ex-situ sont principalement des analyses locales même si des analyses plus globales comme la diffraction de rayons X (DRX) ont été réalisées avec beaucoup de difficultés sur les dépôts de particules sur plaques de verre. En effet, avec de telles tailles de particules, les pics de diffraction subissent des élargissements liés à leurs tailles nanométriques (Shupyk, 2009). En effet, les particules à analyser étant de très petites tailles, il est préférable de faire appel à de telles techniques si on désire mettre en évidence des différences sur les nanoparticules caractérisées précédemment par SAXS.

Le choix d'utiliser différentes techniques de caractérisation permet de corréler les différentes observations. De plus, comme l'indique le Tableau 18, ces techniques d'investigation sont complémentaires les unes avec les autres. En effet, la diffraction des rayons X en modes θ - θ et GIRXD, et le MET en mode DRX permettent d'identifier les phases dans le cas où elles sont parfaitement cristallisées, alors que la spectroscopie micro-Raman permet l'identification de structures qui ne sont pas parfois parfaitement cristallines. En effet, celle-ci met en jeu les modes actifs en Raman, c'est-à-dire les déformations des nuages électroniques engendrant une variation du tenseur de polarisabilité. Localement dans ces phases, au niveau des liaisons, la polarisabilité doit varier au cours des déformations qui ont lieu lors des différents modes comme l'élongation, le cisaillement, la torsion, les rotations,... La spectroscopie Raman est souvent complémentaire à l'infrarouge, sensible à la variation globale du moment dipolaire, plus connu notamment à travers la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (IRTF). La spectroscopie micro-Raman se caractérise donc par une détermination locale des structures et ce d'autant plus que la source d'excitation utilisée est un faisceau laser suffisamment résolue en taille autour de 10 à 100 μm de dimensions pour permettre une détermination assez locale de la présence des phases dont

certaines modes sont actifs par spectroscopie Raman. (Torrent, 2013). Il faut veiller toute fois à ne pas transformer la phase par un apport trop important en énergie de la source laser d'excitation (Lucas, 2008).

Techniques de caractérisation	Modes	Surface sondée	Profondeur sondée	Analyse élémentaire	Analyse de phase
Diffraction des rayons X (DRX)	θ - θ	$2-3 \times 10 \text{ mm}^2$	$10 \text{ }\mu\text{m}$	Non	Oui si cristallin
	GIRXD	$10 \times 10 \text{ mm}^2$	$0,1 \text{ }\mu\text{m}$	Non	Oui si cristallin
Spectroscopie Raman (SMR)	micro	μm^2	En fonction du réglage de l'objectif confocal	Non	Oui cristallins
					Non si non symétriques
Microscopie électronique à transmission à Haute Résolution (METHR)	image	\AA	$100 \text{ }\text{\AA}$	Non	Non
	EDX	μm^2	μm	Oui	Non
	DRX	\AA	$100 \text{ }\text{\AA}$		Oui si cristallin
					Oui si conducteur

Tableau 18 : Caractéristiques générales des méthodes utilisées pour les analyses ex-situ des dépôts de nanoparticules.

D'après le Tableau 18 on voit que la microscopie électronique à transmission à haute résolution (METHR) permet d'obtenir la meilleure résolution de toutes ces caractérisations. C'est elle qui va nous permettre d'estimer au mieux la taille des particules de dimensions nanométriques. I. Shupyk avait utilisé le mode statistique du METHR pour déterminer la taille moyenne de ces nano-agrégats (Shupyk, 2009). Ici ce mode n'a pas été utilisé car le procédé de récupération par dépôts sur plaques de verre ne nous semble pas être compatible avec une telle mesure. En effet, l'accumulation des particules en surface de la plaque de verre rend complexe l'interprétation d'une telle mesure. Il a été montré que pour la formation de nanoagréats dans le cas de la combustion d'une flamme, les petits nuclei se transforment en

amas plus importants pour finalement engendrer des macromolécules de carbone plus ou moins hydrogénées (Mitchell, 2009). C'est pourquoi, la détermination de la distribution en taille des particules en vol dans la plume plasma sera effectuée ultérieurement par granulométrie dans le chapitre suivant, afin de vérifier la taille de ces édifices à la sortie du plasma laser.

Nous avons effectué des dosages élémentaires sur les nanoparticules à l'aide d'une microsonde électronique de fluorescence X couplée au MET en mode EDX. Ces dosages ont été réalisés sur un amas de particules. Il faut être prudent avec ce type de mesure. En effet, avec une taille de particules aussi petite, les rayons X sont susceptibles de traverser plusieurs de ces nanoparticules, donc dans ce cas un amas entier de particules sera analysé. Cependant, cette technique doit nous permettre de vérifier que les particules observées sur les dépôts sont compatibles avec les analyses faites in-situ par SAXS, à la fois par leurs tailles mais également au niveau de leurs formes, sphérique et en chaîne.

Les dépôts de particules ont été réalisés avec la source laser LUCE sur les trois substrats (aluminium, fer et titane) après les expériences faites à Soleil car la configuration expérimentale ne permettait pas de recueillir des particules sur des plaques de verre.

Les paramètres lasers utilisés permettent d'obtenir des valeurs d'irradiance équivalentes à celles utilisées pour les caractérisations par S.A.X.S. Les irradiances utilisées pour chaque substrat et la codification des échantillons sont présentés dans le *Tableau 19*. On remarque que l'aluminium nécessite une irradiance plus élevée que celle des deux autres métaux du fait des propriétés thermiques du métal.

Eléments	Ti	Fe				Al
I (GW/cm²)	1,16	0,67	1,16	1,42	2,26	2,26
n° dépôt	4	13	12	17	24	18

Tableau 19 : Correspondance entre l'irradiance laser et les numéros des plaques de dépôt pour les trois natures de cibles, titane, fer et aluminium.

Comme pour les analyses S.A.X.S., nous avons décidé de présenter les résultats substrat par substrat au lieu de lister toutes les techniques utilisées, afin de pouvoir comparer aisément les différences entre substrat.

III - 2 - Résultats des analyses par éléments

III - 2 - 1. Cas des métaux de transition

Cas du titane : cible modèle

Les images METHR enregistrées alors sur ces particules montrent que leur apparence générale est compatible avec celles obtenues au cours des analyses par SAXS. En effet, avec de plus petit grossissement (Figure 53 b et c), on obtient sur les images une vision globale des amas de particules qui laissent alors apparaître aussi deux catégories de particules : des petites, plutôt sphériques de diamètres de l'ordre du nanomètre à une dizaine de nanomètres, et des plus grosses, assemblées parfois en amas sous forme de chaînes (colliers) de plusieurs dizaines de nanomètres. Ces structures sont donc compatibles avec ce qui a été décrit lors des exploitations des courbes de diffusion obtenues par les analyses SAXS.

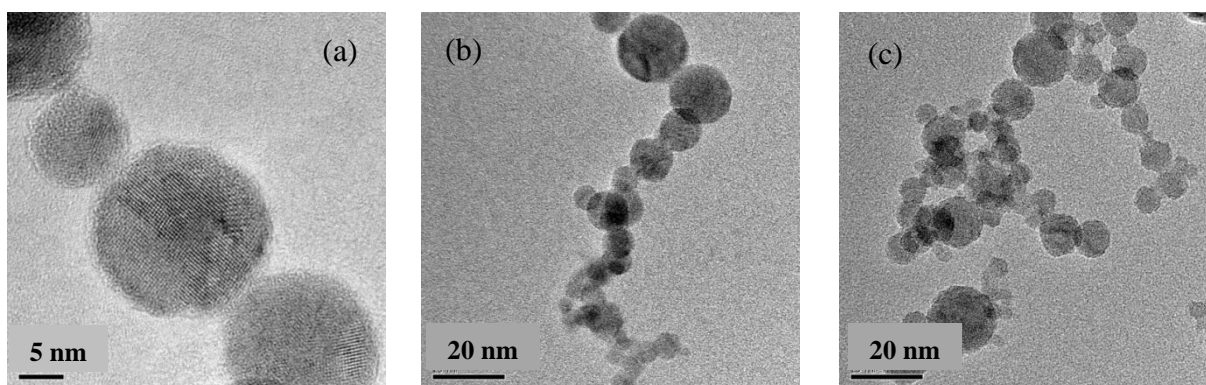


Figure 53 : Images au METHR des particules obtenues par dépôts sur plaques de verre après irradiation laser d'une cible de titane à $1,16 \text{ GW/cm}^2$ avec un grossissement de 500 000 pour (a) et 250 000 pour (b) et (c)

Pour des grossissements plus importants à haute résolution (HR), les images laissent apparaître des particules de formes sphériques et très bien cristallisées car on visualise parfaitement la trace des familles de plans des cristallites considérés (Figure 53 a). On observe que les empilements d'atomes sont ceux de la famille de plan (101) de la phase anatase du dioxyde de titane TiO_2 . Cette famille de plans est celle qui conduit au signal le plus intense en

DRX, car elle possède plus d'atomes par plan donc plus d'électrons. On identifie aussi du rutile pour des plus gros diamètres de particules. On confirme ici les observations faites par I. Shupyk sur les petites particules dont la taille est de l'ordre de 10 nm (Shupyk, 2009).

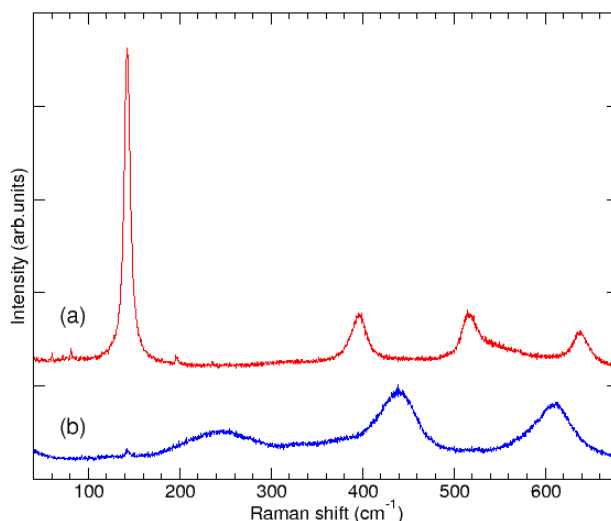


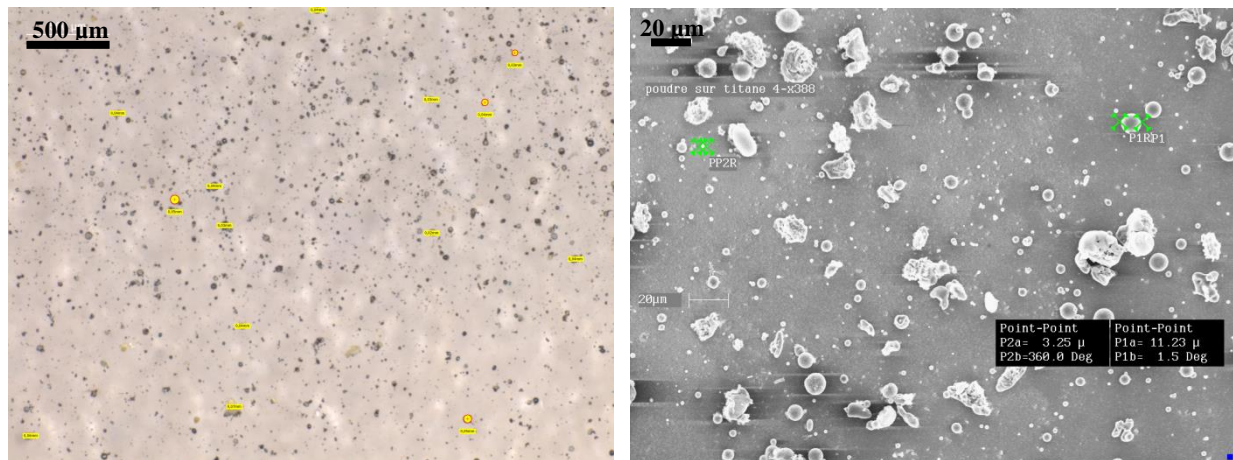
Figure 54 : Spectre Raman sur des petites particules (a) et sur des grosses particules (b) obtenues sur plaques de verre après irradiation laser d'une cible de titane à 1,16 GW/cm²

Les spectres Raman de la Figure 54 montrent également que ces particules sont constituées d'anatase pour les petites particules et de rutile pour les plus grosses (Shupyk, 2009). A titre de comparaison, on peut évoquer les vues obtenues par microscopies Raman des zones qui seront ensuite analysées par spectroscopie Raman à la surface de la cible traitée par laser (Figure 55). On observe alors la même proportion en ces phases, anatase et rutile en fonction des paramètres laser utilisés. En effet, lorsque les particules se déposent sur la surface de la cible, elles sont alors de nouveau chauffées par les impacts lasers suivants. Aussi, elles se transforment en rutile par recuit, le rutile étant plus stable à plus haute température que l'anatase (Lavis, 2002).

La particularité du titane est que seule une phase semble se former lors du processus d'ablation laser, TiO₂ sous forme anatase, soit la forme la moins stable du dioxyde de titane, comparé au rutile. Au cours d'une transformation chimique, la thermodynamique classique nous indique que c'est toujours le produit le plus stable qui se forme pour des durées importantes afin de placer le système proche d'un état d'équilibre. Ce n'est pas ce qu'on observe pour les particules dans le cas de ces traitements laser. En effet, le rutile est l'oxyde

stable du titane mais nous identifions davantage de l'anatase pour les particules. Il s'est donc formé le produit cinétique, l'anatase, c'est-à-dire celui favorisé par les conditions de traitement. Ainsi, le traitement de surface par laser engendre des échauffements très importants sur des durées petites, qui conduisent à des vitesses de refroidissement très rapides pour tous les composés de la plume. Il n'est pas surprenant que cela conduise à la formation d'oxydes stables à très hautes températures loin des conditions d'équilibres nécessaires à la formation des phases les plus stables.

Néanmoins, au-dessus de 350°C, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile (Kofstad, 1988). On peut alors affirmer que l'anatase est un produit cinétique de la formation de nanoparticules dans la plume loin de la zone de chauffage. Un allongement de la durée d'impulsion donc du chauffage à 100 ns, ne semble pas affecter la formation de cette phase. La durée de vie de la plume est souvent estimée inférieure à une dizaine de microsecondes. Par contre, pour des durées d'interaction plus longues de l'ordre de la milliseconde, les traitements laser conduisent à la phase la plus stable thermodynamiquement, le rutile, car les produits formés dans la plume vont être chauffés par le laser (Velasquez, 2008).



(a) (b)
Figure 55 : (a) Image d'un dépôt de particules obtenues sur plaque de verre après irradiation laser à 1,16 GW/cm² d'une cible de Ti au MO (× 91), (b) Image d'un dépôt de particules obtenues à la surface de la cible dans les mêmes conditions laser au MEB (× 388)

La nature des particules éjectées est différente des oxydes formés en couche à la surface de la cible. Ces dernières sont majoritairement sous la forme rutile en surface. Puis en dessous, on observe une grande diversité d'oxydes (Ti₂O₃ et Ti_nO_{2n-1}), quelques fois des nitrures TiN et des oxynitrures, TiN_xO_y dans leur forme stable à haute température (cubique à faces centrées). Encore plus en profondeur on obtient la forme de monoxyde de titane, TiO

(Lavisse, 2002). Au cours du traitement, le cumul des irradiations multiplie les périodes d'échauffement de la cible qui transforment cette anatase précédemment déposée autour de la zone irradiée en la soumettant à la fois à une augmentation de la température mais aussi de la durée d'exposition à chaque impact. Cela conduit comme on l'a expliqué précédemment à une transformation de l'anatase en rutile (Lavisse, 2009). On peut s'étonner de ne pas identifier du monoxyde de titane TiO_{cfc} qui est parfaitement stable au-dessus de 1250°C . On observe par spectroscopie de la plume, la formation de la molécule de TiO , qui pourrait se solidifier sous la forme du monoxyde de titane. Ce monoxyde pourrait subir une oxydation qui conduit à la formation de dioxyde lorsque la vapeur se condense dans l'air. Ceci pourrait expliquer la stabilité de l'anatase.

Cas du fer

Les analyses effectuées par microscopie électronique à transmission (MET) sur les dépôts de particules formées dans le plasma au-dessus de cibles en fer pur, montrent une organisation générale en apparence similaire à celle obtenue pour le titane, comme le montrent la Figure 56 (a) et la Figure 56 (b), c'est-à-dire avec des petites particules sphériques de moins de 10 nm qui forment des enchaînements plus conséquents. En revanche, dans les détails, des différences notables avec les observations faites sur celles du titane sont à noter. On le voit clairement dans la Figure 56 (c) à partir des petits agrégats. En effet, ces agrégats ne sont pas sphériques, mais présentent des facettes amenant à des formes hexagonales tout en formant aussi des chaînes. Des grossissements plus importants (Figure 57) confirment que les petites particules ne sont pas sphériques mais qu'elles présentent des facettes qui leur donnent un volume non assimilable à des sphères. Néanmoins, leurs surfaces restent lisses, ce qui est compatible avec un indice de Porod égal à 4. Une particule à facettes peut avoir une interface lisse avec le milieu environnant. On constate alors qu'un indice de Porod p égal à 4 ne conduit pas forcément à une forme sphérique. La forme en facettes des particules pourrait avoir un lien avec l'humidité de l'air ambiant que nous n'avons pas prise en compte ici. En effet, le fer et les oxydes de fer absorbent très vite les molécules d'eau.

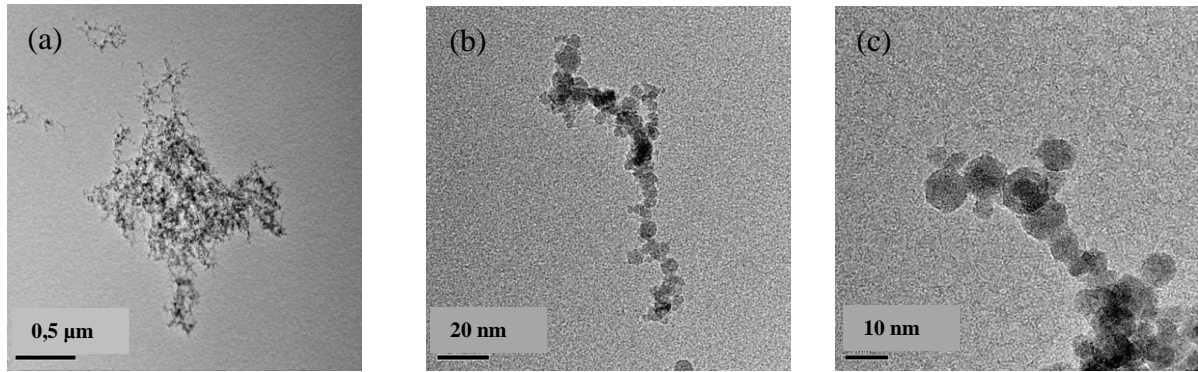


Figure 56 : Images au METHR des particules obtenues par dépôts sur plaques de verre après irradiation laser d'une cible de fer à $1,16 \text{ GW/cm}^2$ avec un grossissement de 50 000 pour (a) de 150 000 pour (b) et 250 000 pour (c)

On peut de nouveau sur d'autres zones identifier les particules hexagonales dont la taille est inférieure à 5 nm. On peut supposer qu'il s'agit de particules en forme de disque mais on voit aussi qu'il existe des chaînes (Figure 57). De plus, on note ici la présence de structures cristallines comme le laisse apparaître des plans atomiques dans les grains de la Figure 57. La valeur égale à $2,98 \text{ \AA}$ correspond à la distance inter-réticulaire d_{hkl} (Figure 58 (a)) associée aux familles de plan de la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou à la magnétite Fe_3O_4 . Cette distance correspond également aux traces des plans visibles sur deux échantillons différents de la Figure 58 (b).

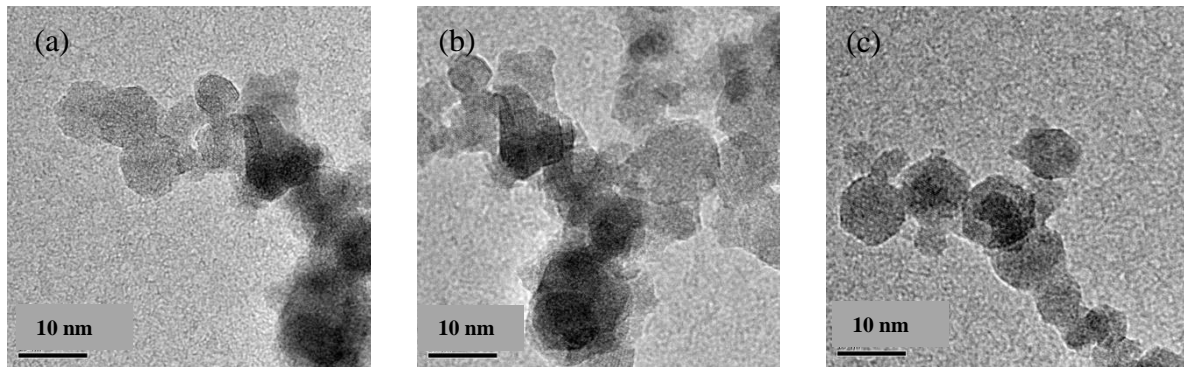


Figure 57 : Images au METHR des particules obtenues par dépôts sur plaques de verre après irradiation laser d'une cible de fer à $1,16 \text{ GW/cm}^2$ avec un grossissement de 400 000 pour (a), (b) et (c)

Par ailleurs, on observe aussi par MET en mode diffraction (DRX), des particules de fer non cristallines, comme le montre la Figure 59 mais aussi des particules bien cristallisées et dont la distance inter-réticulaire correspondent à la famille de plan (220) de la magnétite,

$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{cfc})}$ ou de la famille de plan (411) de la phase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_{3(\text{m})}$ normalement rhomboédrique mais qui ici est déformée pour être monoclinique.

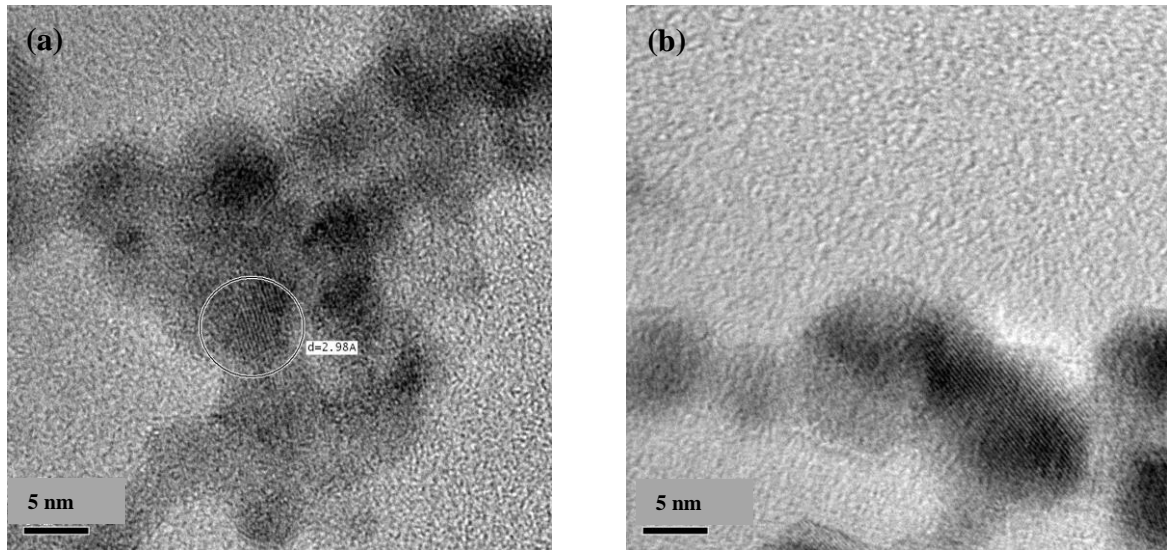


Figure 58 : Images au METHR des particules obtenues par dépôts sur plaques de verre (cible de fer à $0,67 \text{ GW/cm}^2$ - échantillon 13) avec un grossissement de 500 000 et détermination de la distance inter-réticulaire $d = 2,98 \text{ \AA}$ des familles de plans pour (a)

Cette phase se transforme en hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) au-dessus de 500 à 750°C . Pourtant, cette phase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_{3(\text{m})}$, s'observe aussi dans le cas de plasmas d'arcs électriques. Ceci s'observe par le fait que les cercles brillants ne contiennent pas de points brillants, signes des directions de cristallisation. En revanche, la présence d'anneaux indique tout de même la présence d'une phase condensée.

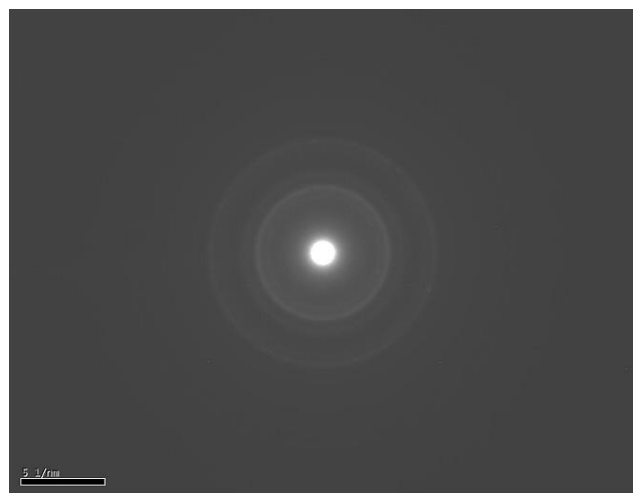


Figure 59 : Images d'anneaux de diffraction réalisés par MET en mode diffraction sur un grain à 150 cm sur l'échantillon de fer n° 12 ($1,16 \text{ GW/cm}^2$).

Les analyses effectuées à l'aide de la spectroscopie micro-Raman confirment les différentes observations réalisées par METHR en mode DRX. La Figure 60 est un exemple de spectre obtenu par spectroscopie Raman sur des particules induites par irradiation des cibles en fer.

L'analyse par spectroscopie micro-Raman de ces poudres conduit à une identification assez nette des phases constitutives des particules. En effet, les dépôts sont constitués par une poudre très fine formant un film et de plus gros amas. En effet, on observe sur les deux spectres de la Figure 60 des pics différents en fonction de la zone analysée sur le dépôt de particules, qui correspondent à deux phases distinctes. Le spectre en bleu (a) correspond à la magnétite Fe_3O_4 , phase identifiée dans les gros amas de particules micrométriques. La magnétite est une phase très sensible à la chaleur. Elle se transforme assez facilement en hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sous l'effet du faisceau laser un peu trop énergétique. Ici le fer est partiellement à son degré d'oxydation courant +III car dans cette structure les atomes de fer ont des degrés d'oxydation différents : +III pour deux atomes de fer et +II pour un atome de fer. On pourrait écrire une équation-bilan fictive suivante :

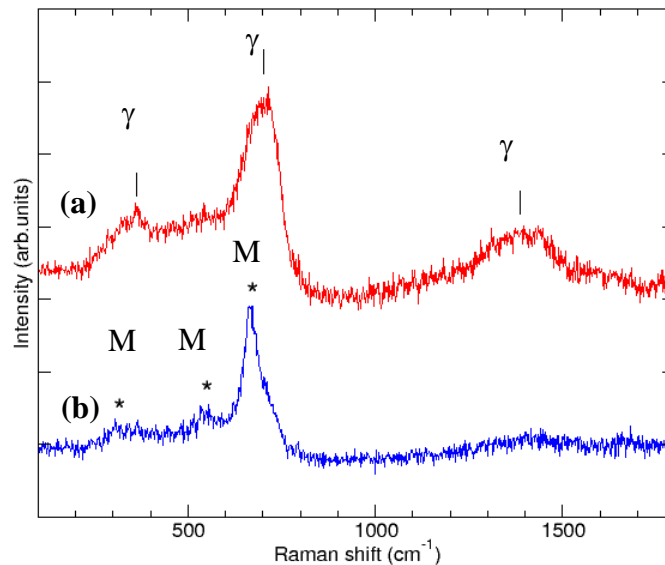
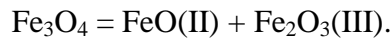


Figure 60 : Spectre Raman sur des petites particules correspondant à la maghémite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, notée « γ » (a) et sur des grosses particules, la magnétite, Fe_3O_4 , notée « M » (b) obtenues sur plaques de verre après irradiation laser d'une cible de fer à $1,16 \text{ GW/cm}^2$

Le spectre en rouge (b) correspond à la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Les bandes vers 700 cm^{-1} et vers 1400 cm^{-1} permettent d'identifier sans ambiguïté cette phase. La couleur des particules déposées correspond à celle décrite pour la maghémite dans la littérature « brown to yellow in transmitted light » (de jaune à marron). Le spectre Raman de l'échantillon n°12 n'a pas été réalisé sur les dépôts de particules sur plaques de verre, car la couche de particules obtenue est trop fine pour obtenir des spectres exploitables. Mais plutôt, en grattant la surface de fer ayant été traitée afin de récupérer les particules déposées à la surface de la cible (mais surement recuites). Ces analyses ont donc été réalisées sur des "paillettes" de particules amassées. Mais tout indique qu'elles sont constituées de maghémite. On rappelle que la maghémite est un oxyde ferromagnétique utilisé couramment dans les pistes magnétiques. Ceci pourrait expliquer la formation de chaîne de nanoparticules plus grandes supposées lors des analyses par SAXS. Une agrégation plus rapide des petites particules obtenues sur les cibles en fer par effet magnétique semble tout à fait envisageable et intéressant à explorer.

Les identifications effectuées à l'aide de la diffraction des rayons X confirment que le cas du fer est complexe. On a analysé deux dépôts de particules obtenus avec des irradiances très différentes $1,42\text{ GW/cm}^2$ pour la plaque de Fe n°17 et $2,26\text{ GW/cm}^2$ pour la plaque de Fe n°24 (Tableau 19). Les analyses effectuées à l'aide de la raie $K_{\alpha 1}(\text{Cu})$ par N. Geoffroy (Département d'Analyses et d'Instrumentation (DAI) du laboratoire ICB) permettent d'identifier différentes phases d'oxyde de fer suivant les échantillons. A noter que les phases les plus apparentes sont encore la magnétite et la maghémite. La Figure 61 correspond au spectre de diffraction du dépôt de particules de l'échantillon de fer n°17. Cet échantillon a été irradié avec la même irradiance que les échantillons de titane dont les résultats ont été présentés dans le paragraphe précédent. Les analyses par DRX présentent deux phases : une première correspondant à un composé proche de la magnétite Fe_3O_4 , et une seconde la maghémite Fe_2O_3 correspondant au sesquioxyde de fer, qui cristallise dans un système cubique primitif. Il existe donc plusieurs phases avec des petites variations de stœchiométrie. Les oxydes de fer, en particulier $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ peuvent présenter un écart à la stœchiométrie relativement important correspondant à des valeurs pour x égales à 0,258. Cela se traduit par de légère modification du paramètre de maille. (Goodenough, 1973). Cela explique qu'il est possible d'identifier une variété assez importante de phase cristalline.

Pour l'échantillon n°17, on observe également une phase très différente des celles précédemment rencontrées correspondant à une stœchiométrie non encore observée, le monoxyde de fer, FeO (fer qu'au degré +II) qui est de la wuestite (Fe_{1-y}O). La présence de

cette phase est intéressante car le monoxyde de fer, FeO , sous cette forme de wuestite de structure cubique à faces centrées montre que l'oxydation a dû s'effectuer dans des conditions particulières de température. En effet, la wuestite n'est stable qu'entre 912°C et 1394°C du fait des transformations allotropiques du fer (Goodenough, 1973). Ainsi, on confirme bien la pertinence de la démarche consistant à supputer que le produit cinétique se forme en premier. La wuestite n'est pas stable à la température ambiante, elle n'a donc pu se former qu'à des températures assez élevées. La wuestite peut être considérée pour les cibles en fer comme l'équivalent de l'anatase pour celles en titane mais à la différence près que la wuestite se forme dans des gammes de température plus compatibles avec les températures imposées par les traitements laser.

Enfin, on identifie aussi Fe_2O_3 sous la forme d'hématite.

L'échantillon n°24 a été réalisé avec une irradiance plus grande (Tableau 19) que l'échantillon n°17. Il résulte donc d'une interaction plus énergétique entre la cible en fer et le faisceau laser. Pour les particules ainsi déposées, on obtient également des phases non-stœchiométriques du type magnétite « high » correspondant à $\text{Fe}_{2,937}\text{O}_4$. Le diffractogramme obtenu présente un décalage entre les pics obtenus et les pics théoriques de la maghémite.

On peut donc noter une légère différence de phases entre les plaques n°17 et n°24. Ces différences peuvent s'expliquer par des différences de conditions de formation dans la plume plasma, compte-tenu des paramètres énergétiques du laser. En effet, la wuestite ne peut pas se former à des températures inférieures à 912°C . L'augmentation d'irradiance semble bien engendrer des phases plus stables à hautes températures. La wuestite n'a pas pu non plus se former à haute irradiance sur le verre car ce dernier aurait fondu à une telle température.

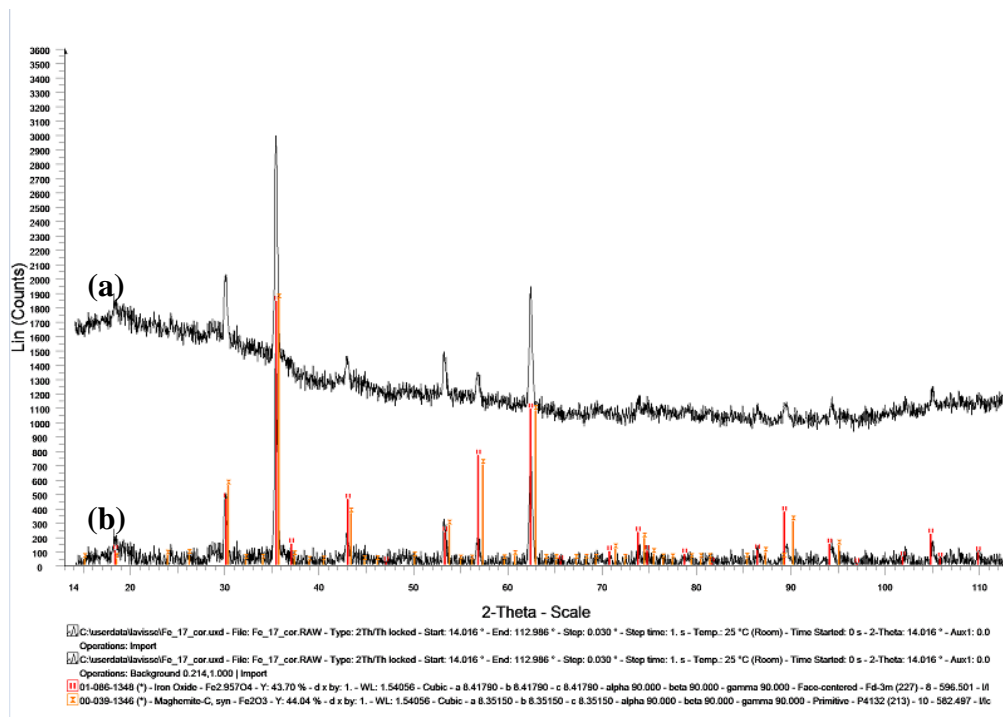


Figure 61 : Diffractogramme obtenu sur un dépôt de particules induites par irradiation d'une cible de fer (n°17) : la courbe (a) est celle obtenue avec le bruit de fond et la courbe (b) est obtenue après soustraction du bruit de fond à l'aide du logiciel EVA.

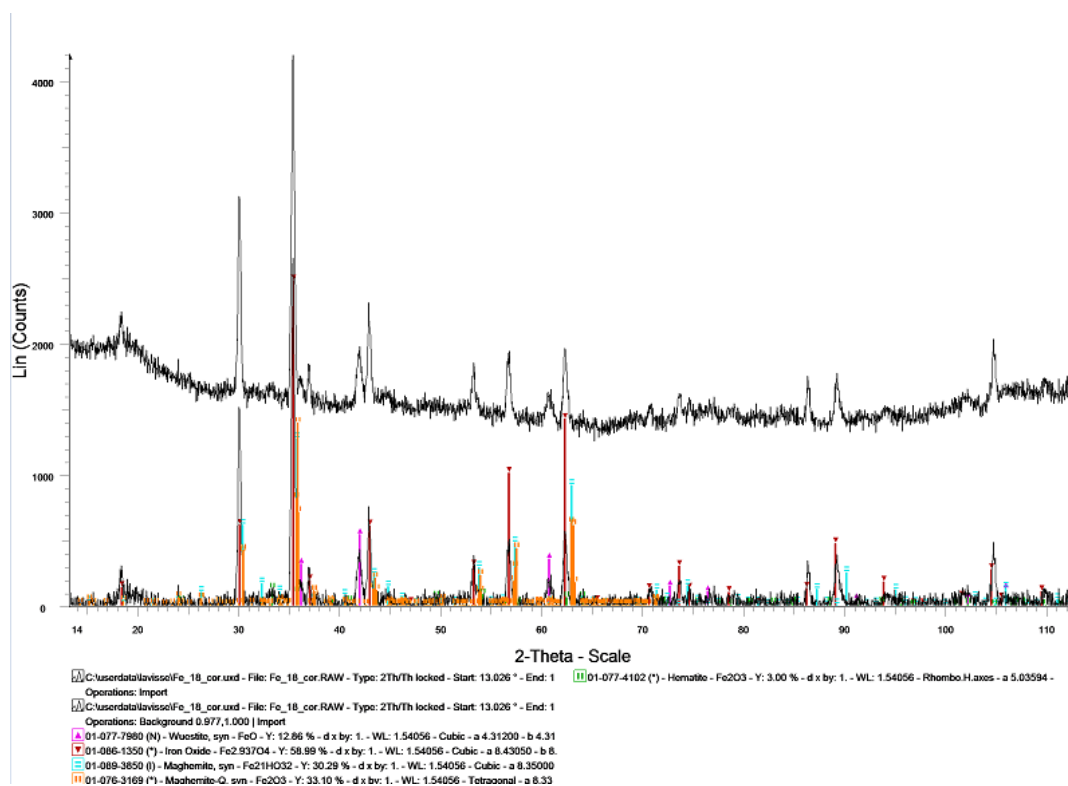


Figure 62 : Diffractogramme obtenu sur un dépôt de particules induites par irradiation d'une cible de fer (n°24) : la courbe (a) est celle obtenue avec le bruit de fond et la courbe (b) est obtenue après soustraction du bruit de fond à l'aide du logiciel EVA.

Cette étude montre bien que les oxydes de fer sont très sensibles aux conditions opératoires. Cela conduit à ce que la variation même petite de beaucoup de paramètres opératoires est susceptible de modifier la présence de telle ou telle phase. Ainsi, les traitements de surface par laser sur des cibles en fer montrent que ce métal est très sensible aux conditions opératoires, car leurs variations entraînent une grande variété d'oxydes de stichométries très variées.

Finalement le fer et le titane ne se comporte pas si différemment l'un de l'autre : même type de particules, grosses et petites, une phase pour les petites et une autre pour les grandes avec une sensibilité aux conditions de traitement laser sur l'une ou l'autre phase conduisant à la formation du produit cinétique. Le cas du fer est plus complexe car il y a plus d'oxydes et des effets magnétiques supplémentaires à considérer. Mais le résultat est le même : on forme des oxydes, mais pas de métal pur, ni de nitrure dans les particules.

III - 2 - 2. Cas de l'aluminium

Certaines images MET réalisées pour les particules de ce substrat (et aussi pour le fer) ont été réalisées au Laboratoire d'étude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3) de Metz.

Les analyses par MET en mode image des particules déposées sur la plaque de verre n°18 (2,26 GW/cm²) obtenue au cours de l'irradiation d'une cible en aluminium (Figure 63) montre que ces particules sont difficiles à observer sous un faisceau d'électrons. En effet, au cours des observations faites au MET, les nanoparticules semblent se déplacer sous l'effet du faisceau d'électrons. Ce comportement est typique d'un effet de charge sous faisceau, d'où des images pas très nettes lorsque les grossissements augmentent (Figure 63 (b)). Sans image nette au-dessus d'un certain grossissement, on ne peut pas distinguer le caractère cristallin ou non des nanoparticules. Néanmoins, en projetant sur l'écran du MET les cercles obtenus lorsque le faisceau d'électrons se diffracte sur ces particules, on obtient des anneaux avec des points brillants. Ces points montrent qu'il s'agit de cristallites (Figure 63 (c)). En effet, la présence de points sur les anneaux lumineux confirme l'existence d'une organisation cristalline.

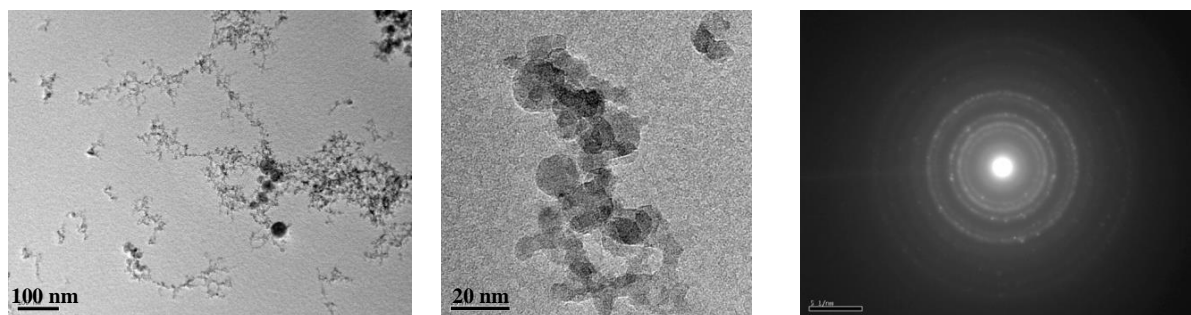


Figure 63 : Images au METHR des particules obtenues par dépôts sur plaques de verre après irradiation laser d'une cible d'aluminium à 2,26 GW/cm² avec un grossissement de 150 000 pour (a) et 200 000 pour (b) et anneaux de diffraction (c) obtenus par MET en mode DRX

Ces particules semblent être plus ou moins sphériques. Leurs dimensions sont aussi compatibles avec celles déterminées par SAXS c'est-à-dire des dimensions proche du nanomètre pour les plus petites et autour de la dizaine de nanomètres pour les plus grandes. L'organisation globale ne semble pas trop différente de celle observée pour les cibles en titane ou en fer si on considère l'image de la Figure 63 (a). On observe également une organisation en chaîne qui corrobore les résultats obtenus par SAXS. Même si les propriétés thermophysiques et atomiques de l'aluminium sont différentes de celles du titane et du fer, on obtient néanmoins des agrégats semblables à ceux étudiés pour ces deux métaux autant dans l'organisation en chaîne que dans les tailles des agrégats obtenus.

On a vu qu'on n'a pas pu identifier les phases par MET. Mais les analyses par spectroscopie micro-Raman n'ont pas non plus permises de conclure clairement sur les phases en présence. En effet, seules des bandes très larges ont pu être visualisées sur les spectres Raman réalisés sur les dépôts de particules.

Afin d'identifier clairement les phases contenues dans ces dépôts à base d'aluminium, on a enregistré des diffractogrammes à l'aide d'une analyse par DRX. Il ne s'agit pas d'une analyse locale. Le faisceau de rayons X se diffracte car il est collimaté par des fentes rectangulaires assez larges de 0,5 mm. De plus, l'épaisseur sondée est très fines (moins de 1 μm). Néanmoins, la surface du dépôt de particules est suffisamment grande pour permettre l'analyse d'une grande quantité de particules. Le résultat de ces analyses par DRX correspond au diffractogramme de la Figure 64. On peut alors voir sur la courbe du haut de cette figure qu'il y a des pics de diffraction donc présence de phases cristallisées. Néanmoins, on observe quand même la présence d'un fond continu très large entre 10 et 40° pour les valeurs de 2 θ .

On identifie les phases après soustraction de ce fond continu (courbe du bas de la Figure 64): de la poudre métallique sous forme d'aluminium, du nitrure d'aluminium AlN (hexagonal compact) et de l'oxynitrure de titane $\text{Al}_{2,81}\text{O}_{3,56}\text{N}_{0,44(\text{cfc})}$. L'aluminium sous la forme cubique à faces centrées correspond à la phase métallique stable à température ambiante. Les deux autres phases contiennent toutes les deux de l'azote contrairement à ce qui a été observé pour les cibles en titane et en fer.

Ainsi, d'un point de vue géométrique, les tailles et les formes des nanoparticules semblent être identiques à celles obtenues avec le titane et le fer. En revanche, les cibles en aluminium ne conduisent pas aux mêmes phases : ici des nitrures et du métal surement pour les plus grosses. C'est le seul métal qui présente des particules contenant de l'azote et une phase métallique.

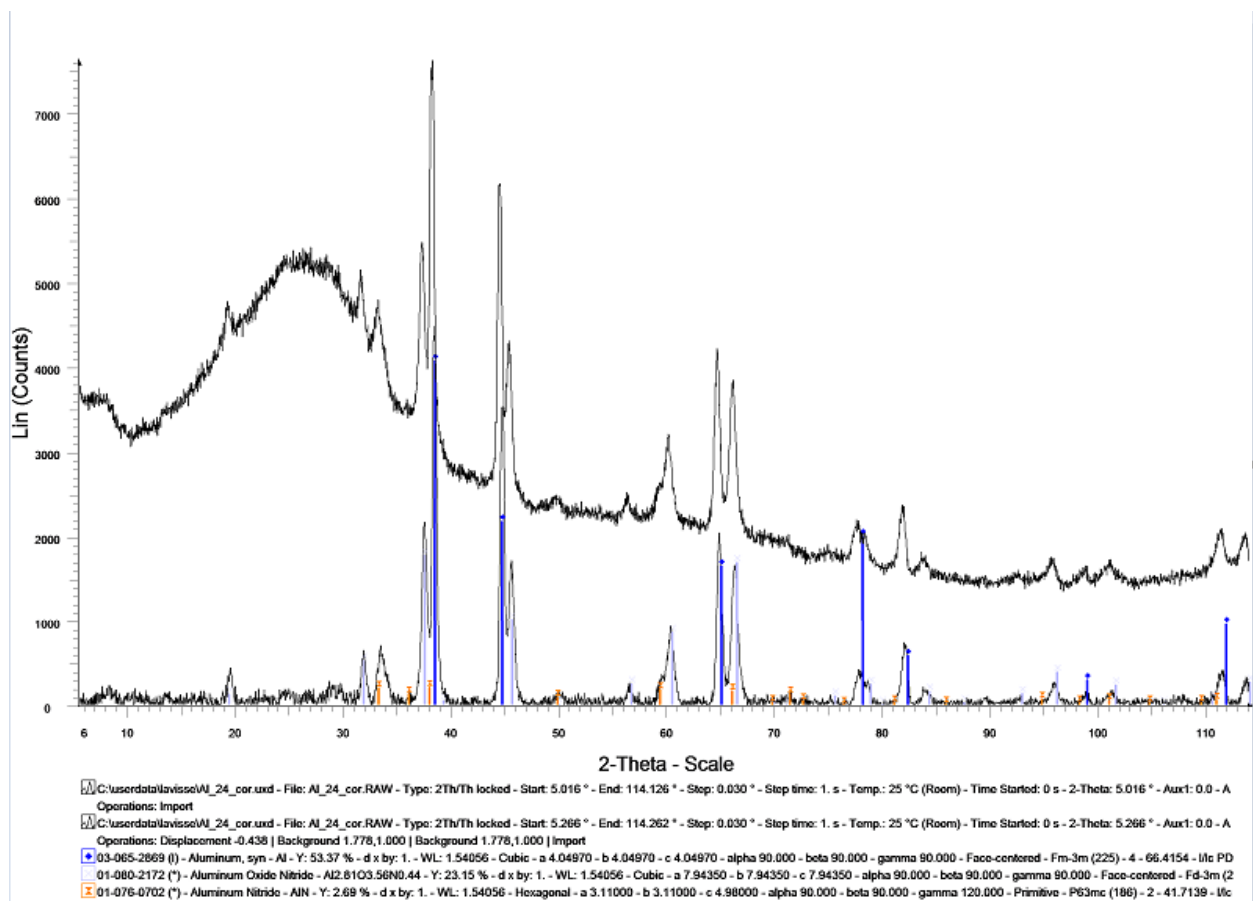


Figure 64 : Diffractogramme obtenu sur un dépôt de particules induites par irradiation d'une cible d'aluminium à $2,26 \text{ GW/cm}^2$: la courbe (a) est celle obtenue avec le bruit de fond et la courbe (b) est obtenue après soustraction du bruit de fond à l'aide du logiciel EVA.

III - 3 - Bilan des analyses in-situ et ex-situ

Le bilan des analyses par S.A.X.S. réalisées à Soleil, donne un même résultat pour les trois substrats, soient deux types de particules : des petites globalement sphériques dont la taille est inférieure à 10 nm, et des plus grosses, de plusieurs dizaines de nanomètres, agglomérats des petites particules. Par ailleurs des similitudes sur la géométrie des particules sont observées pour les échantillons d'aluminium et de titane.

Or, les analyses de phases ex-situ montrent des similitudes entre les échantillons de titane et de fer. L'aluminium semble présenter un comportement assez différent. On comprend donc alors l'indispensable nécessité d'associer des analyses in-situ avec des analyses ex-situ dans les mêmes conditions de traitement laser. On arrive finalement à un constat assez simple :

- Les analyses in-situ par S.A.X.S. nous donnent des indications sur la physique des particules : leur taille et leur organisation spatiale.
- Les analyses ex-situ donnent des informations sur la réactivité chimique des particules, avec la détermination des phases en présence. On voit alors la complémentarité des deux analyses avec même parfois des possibilités de d'évaluer aussi les tailles (MET et DRX).

On se propose maintenant d'établir le bilan des analyses ex-situ et in-situ sur les poudres obtenues avec les trois substrats métalliques. Le Tableau 20 présente la taille, la morphologie et les phases des particules observées.

Deux groupes de particules se forment au cours de l'irradiation dans l'air d'une cible métallique, pour ces trois substrats. Tout d'abord, on distingue des grosses particules, de plus grandes dimensions, environ 70 nanomètres pour le titane et l'aluminium et au-delà d'une centaine de nanomètres pour les cibles en fer.

	Substrat	Titane	Fer	Aluminium
Petites particules	Rayon de giration R_{g1}	8	4	6
	Indice de Porod p	4	4	4
	Forme	Sphérique		
Grosses particules	Rayon de giration R_{g2}	66	> 100	75
	Indice de Porod p	2	2	2
	Forme	Chaîne		
Analyses sur toutes les tailles	Phases	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydes : TiO_2 (Anatase et rutile) - Pas de métal pur - Pas de nitrure - Pas d'oxynitrure 	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydes : $\gamma - Fe_2O_3$ et Fe_3O_4 - Pas de métal pur - Pas de nitrure - Pas d'oxynitrure 	<ul style="list-style-type: none"> - Pas d'oxyde - Métal pur : Al - Nitrure : AlN - Oxynitrure : $Al_{2.86}O_{3.56}N_{0.44}$

Tableau 20 : Résultats établis à la suite du S.A.X.S. et des analyses « ex-situ » réalisées sur les dépôts de particules.

On distingue ensuite des petites particules de tailles inférieures à la dizaine de nanomètres pour les plus petites, plutôt cristallines et contenant le métal plus ou moins oxydé, comme dans le cas des cibles en titane et en fer où seul l'oxygène s'est combiné avec le métal. Cependant, l'aluminium se distingue beaucoup des deux autres métaux au niveau de la nature des phases identifiées. Le métal se nitrure en même temps qu'il s'oxyde incorporant donc à la fois de l'azote et de l'oxygène puisqu'on identifie deux phases nitrurées, le nitrure d'aluminium et une seconde d'oxynitrure d'aluminium équivalent en première approximation à Al_3O_4 . Il s'agit d'un aluminium à deux états d'oxydation, +II et +III, forme très peu stable donc pas envisageable avec un autre procédé (Martinez, 2003). La présence de dépôt métallique pourrait être due à des éjectas provenant du bain.

En somme si la série d'expériences menées par SAXS a mis en évidence des comportements similaires entre des cibles constituées par trois métaux aux caractéristiques thermo-physiques et chimiques pourtant très différentes : l'aluminium au caractère très métallique, et deux autres le titane et le fer, qui sont des métaux de transitions. Dans le cadre de l'étude de la dynamique du plasma par M. Cirisan, une similitude avait été établie entre le

titane et le fer (Cirisan, 2010), alors que la dynamique du plasma d'aluminium était différente. On retrouve dans les analyses ex-situ la distinction établie, entre l'aluminium aux propriétés physiques et atomiques différentes et les deux autres métaux (fer et titane) aux caractéristiques plus proches étant donné que ce sont deux métaux de transitions de masse molaires similaires (Cirisan, 2010).

IV - Une nouvelle expérience à Soleil : dans quel but ?

Le but de cette première expérience (Soleil 1) était d'établir la présence de nanoparticules dans le plasma laser généré par irradiation laser de surface métallique. Soleil 1 a en même temps permis de vérifier la pertinence de mesurer in-situ par SAXS la taille de nanoparticules formées au cours de l'irradiation d'une cible métallique à l'aide d'une source laser déclenchée de courte durée d'impulsion émettant dans le proche infrarouge. Cette expérience a montré bien plus que cela compte-tenu des résultats montrés précédemment notamment la présence de nanoparticules plus ou moins dispersées, comme ce qui est observé dans le cas d'une flamme de combustion (Mitchell, 2009).

Cette série d'expériences a été réalisée dans des conditions ne permettant pas de prendre en compte certaines différences pourtant déjà entrevues à l'issue des travaux antérieurs notamment ceux de M. Cirisan (Cirisan, 2010). Diverses imperfections sont à relever lors de cette expérience.

En premier, la configuration expérimentale choisie entraînait obligatoirement le déplacement du faisceau laser par rapport au faisceau synchrotron. Cela a engendré un supplément d'erreurs notamment celles commises sur la détermination des tailles des nanoparticules par une dispersion sur les mesures. En effet, pour un même essai on ne sonde pas une zone fixe mais une région qui englobe le plasma et une zone en dehors de ce dernier. On réalise alors qu'il est nécessaire de positionner le plus précisément possible les deux faisceaux l'un par rapport à l'autre, afin de sonder le volume le plus faible possible et qui correspond à la zone du plasma choisie. Cela nécessite de déplacer la cible, et non pas le faisceau laser, afin de laisser le faisceau laser immobile, et donc la plume, par rapport au faisceau synchrotron.

De plus, les expériences ex-situ permettent d'identifier des phases qui ne sont pas constituées de corps simples métalliques contrairement à ce que prévoit certaines modélisations qui ne prennent pas en compte la réactivité entre les atomes ou les ions métalliques dans la vapeur et le milieu (Lescoute, 2008). Ainsi, l'environnement joue un rôle dans le mécanisme de formation des nanoparticules. La première expérience à Soleil a été réalisée dans l'air ambiant et elle ne prend pas du tout en compte la réactivité du milieu. On comprend qu'il est nécessaire de contrôler cet environnement au cours des analyses in-situ pour déterminer l'importance et le rôle de la nature et de la composition de l'atmosphère environnante. Pour de nouveaux essais, il faut tester différentes compositions du milieu (Torrent, 2013).

Par ailleurs, la configuration même des mesures effectuées par SAXS présente des inconvénients. En effet, la durée d'une série d'acquisitions est d'environ 2 minutes. Compte tenu de la répétitivité des tirs (20 à 70 kHz) les effets sont moyennés au cours de l'enregistrement d'une courbe de diffusion. Il n'est pas possible de modifier ce paramètre car les sources laser industrielles ont cette caractéristique. Dans le cas d'un procédé industriel comme le marquage d'une cible métallique, il faut que l'effet de marquage soit reproductible et qu'il se fasse à cadence soutenue afin de permettre un nombre de gravures important pour rendre l'opération rentable. Que l'impact même soit maîtrisé n'a pas d'importance en soi si cela n'engendre pas un défaut visible à l'œil au niveau du marquage.

De plus, la durée d'une acquisition, environ une seconde, comporte un autre inconvénient. Il permet l'accumulation de la matière autour du plasma sous la forme d'un brouillard. Ainsi, les mesures ont pu être prises dans cet amas de particules et non pas seulement dans le plasma. Néanmoins, le fait d'avoir effectué des mesures avant le début des tirs laser et puis après ces derniers a limité l'importance de ce phénomène. Cependant, il n'est pas exclu que ce phénomène ait lieu mais hors des limites de sensibilité du détecteur. Ainsi pour réduire ce risque de brouillard de particules autour du plasma, il paraît donc nécessaire d'utiliser un système de purge entre chaque prise d'essai. Ceci implique l'utilisation d'une chambre permettant d'isoler le milieu de réaction autour du plasma. De plus, cette chambre est à relier à un système de pompage permettant d'évacuer entre chaque essai les résidus des tirs de l'essai précédent.

Quant aux analyses ex-situ, elle nécessite la formation d'un dépôt sur un média. Quel qu'il soit il y aura toujours un problème d'accumulation des nanoparticules sur sa surface. Cela

peut engendrer des modifications qu'il est difficile de prévoir à priori. Ainsi, on constitue des amas qui favorisent l'agglomération en longues chaînes. Il faudrait donc utiliser une méthode pouvant à la fois confirmer ou non les analyses S.A.X.S. mais qui n'engendrerait pas d'accumulation des particules et permettrait également de les classer par taille par exemple.

Enfin, la taille des particules analysées au cours de cette expérience avait été centrée, d'après le modèle basé sur l'hydrodynamique de formation de gouttelette par condensation au cours de l'expansion du plasma (Lescoute, 2008), autour d'une cinquantaine nanomètres à une hauteur moyenne au-dessus des cibles choisie de 500 μm . La gamme de détection résultante couvre alors un intervalle de taille de 0 à 100 nm. Les analyses in situ et ex-situ montrent que les petites particules sont plus petites, mais que les tailles des grosses particules coïncident assez bien. Comme il est nécessaire d'ajuster certaines régions des courbes de diffusion (zones de Guinier et de Porod), il est donc préférable que la zone de détection soit centrée sur les petites particules.

Ainsi, la détermination de la taille des particules par S.A.X.S. a été moins précise du fait de ce mauvais centrage. En tenant compte de ces remarques sur les conditions opératoires optimales adoptées, il faut alors proposer une seconde série d'expériences.

Pour étudier la dynamique complète du plasma, une nouvelle série d'expériences à Soleil doit se focaliser sur la formation des nanoparticules les plus petites. La formation des gros agrégats semble provenir de l'agglomération des petites particules. En revanche, la formation des petites particules, notamment le fait qu'il s'agit de composés et non pas de particules métalliques, montrent que l'atmosphère réactive intervient au cours de la formation des nanoparticules suite à l'irradiation laser de cibles métalliques. Seulement, la nature des cibles semble aussi être déterminante sur la nature des nanoparticules si l'atmosphère environnante est réactive. On a vu grâce aux analyses ex-situ que l'aluminium, par exemple, conduit à des oxydes ou à des nitrures voire à des particules métalliques contrairement au fer et au titane. Or cet élément s'il est métallique n'est pas un métal de transition donc sa réactivité n'est pas aussi variée que celles du fer et du titane. Aussi, il semble donc indispensable d'étudier l'influence de la nature et de la composition de l'atmosphère sur la formation des petites nanoparticules, dans le cas de ces deux groupes de métaux, titane et aluminium.

Mais avant cette étude in-situ, il a été nécessaire d'estimer avec le plus précisément possible, la taille des particules formées dans le plasma. Pour cela, on a mis en place une méthode d'investigation directe qui n'est pas basée sur l'analyse d'un dépôt sur une plaque de

verre, comme il a été fait dans les études précédentes. Cette méthode permet aussi d'estimer la distribution en taille plus sûrement qu'un dépôt sur une plaque de verre même analysé au METHR.

Dans le chapitre suivant, nous présentons une expérience de collecte de nanoparticules en vol a été réalisée afin de déterminer la taille, la quantité et la distribution des particules générées par traitement de surface métallique par laser (Dewalle, 2009).

Chapitre 5 : Caractérisations « en vol » des particules émises par irradiation laser de surfaces métalliques

CHAPITRE 5 : CARACTERISATIONS « EN VOL » DES PARTICULES EMISES PAR IRRADIATION LASER DE SURFACES METALLIQUES.....	165
I - GRANULOMETRIE ET PARTICULES INDUITES PAR TRAITEMENT DE SURFACE PAR LASER.....	166
II - DESCRIPTION DU SYSTEME EXPERIMENTAL	167
II - 1 - CHOIX DES SOURCES LASERS	169
II - 2 - CELLULE D'ABLATION ET FLUX D'AIR PROPRE	170
II - 3 - GRANULOMETRE : COMPTEUR DE PARTICULES	171
II - 4 - CHOIX DU SUBSTRAT	174
III - ANALYSE DES DONNEES ET MODE OPERATOIRE RETENU	174
IV - ANALYSES DES CARACTERISATIONS DES PARTICULES EMISES PAR TRAITEMENT DE SURFACE PAR LASER PAR GRANULOMETRIE	177
IV - 1 - INFLUENCE DU SYSTEME DE DILUTION SUR LES RESULTATS DE GRANULOMETRIE	177
IV - 2 - INFLUENCE DE L'IRRADIANCE SUR LES RESULTATS OBTENUS	179

Les techniques de dépôt ex-situ présentées dans les paragraphes précédents présentent des avantages et des inconvénients. Le système de collecte par plaques de verre placées à proximité de la zone de traitement est pratique et simple à mettre en œuvre. Les chapitres précédents montrent qu'à partir de tels dépôts on peut mettre en place diverses techniques d'analyses tels que la spectroscopie Raman, le MET en ses différents mode ou encore la diffraction des rayons X.

Cependant, un tel système de collecte permet de recueillir qu'une petite portion des particules produites. Une telle technique nous impose ainsi de collecter les particules seulement dans une direction donnée et ce de façon passive. Aussi, le processus de condensation de ces particules peut être perturbé par contact entre les particules et le media de récupération. D'autre part, la détermination des distributions en taille des particules grâce aux propriétés du MET se sont avérées difficiles de par l'agglomération de particules sur les plaques de verre.

Pour collecter les nanoparticules et connaître leur nombre, il a été décidé en collaboration avec François-Xavier Ouf de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) de Saclay de mettre en œuvre une expérience de collecte de nanoparticules à l'aide d'un système de mesure de la taille de particules fines type diesel, appelé granulomètre.

Le chapitre suivant illustre ce travail de collaboration par la présentation du matériel utilisé, la description des études menées en fonction des paramètres lasers et l'analyse des résultats obtenus.

I - Granulométrie et particules induites par traitement de surface par laser

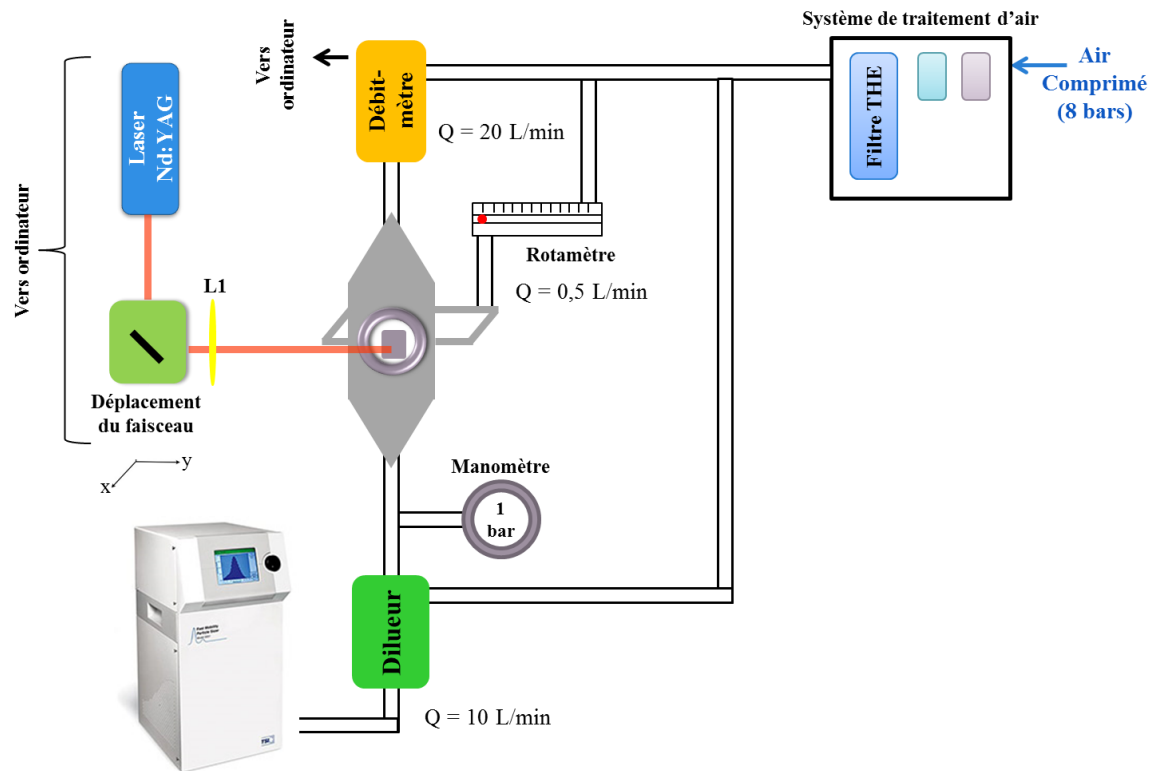
Un tel dispositif a été utilisé précédemment entre autres afin de caractériser les particules fines émises lors d'un processus de combustion (Ouf, 2006). Il est donc envisageable d'utiliser un tel dispositif pour sonder la plume plasma générée par irradiation laser et ainsi permettre de mieux caractériser les particules formées lors de l'expansion du plasma. Ce dispositif a été mis en place précédemment pour étudier l'ablation laser dans le cadre de la thèse de Pascale Dewalle réalisée à l'IRSN à Saclay (Dewalle, 2009). Ainsi, dans sa thèse, elle s'est intéressée aux aérosols issus de l'ablation laser de peintures utilisées pour protéger

des surfaces en béton ou métalliques ou pour la signalisation des zones de travail en centrale nucléaire.

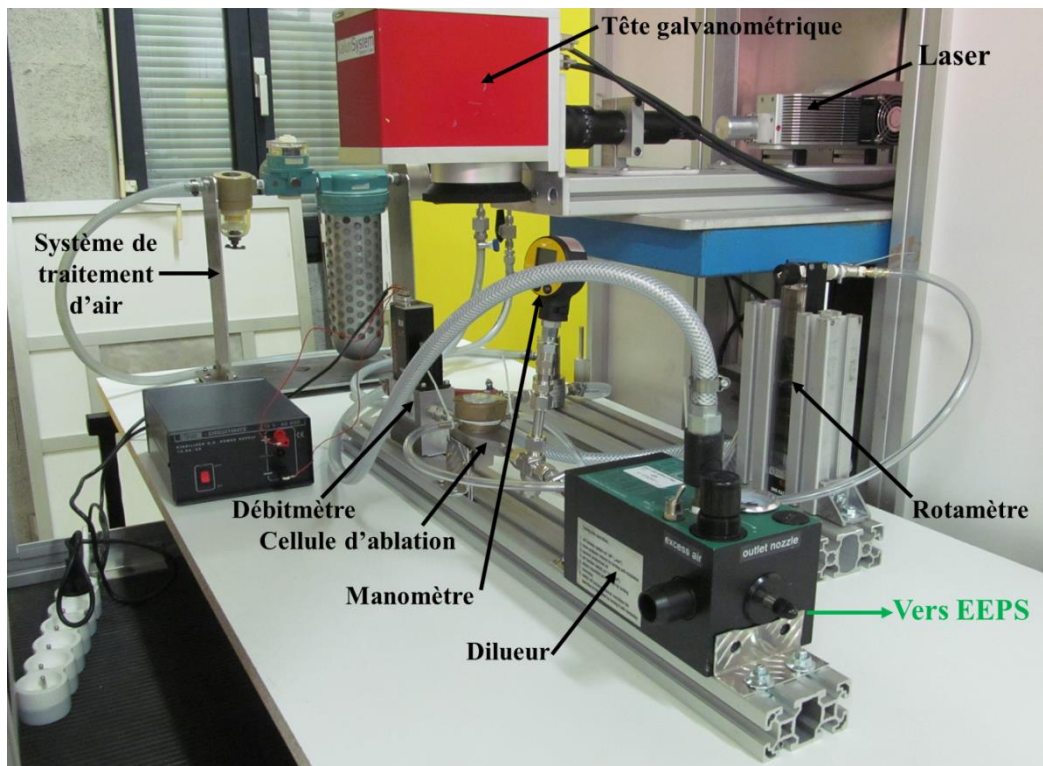
Le principe de son dispositif consiste donc aussi à générer un plasma laser à la surface d'un échantillon métallique recouvert de peinture dans une enceinte fermée. Les aérosols émis par la plume laser au cours de l'irradiation de la cible sont alors transportés sur des dispositifs de comptage de particules à l'aide d'un flux d'air propre et sec dont on contrôle le débit afin de réduire le temps de vol des particules et donc de conserver au tant que possible leur taille en réduisant les possibilités d'agglomération. Le flux de particules de peinture ablatée est envoyé sur ces différents appareils de mesure qui permettent de mesurer la quantité de particules formées par unité de volume et donc d'établir une véritable distribution en taille de ces particules émises. Nous avons choisi de conserver l'appareil dont la gamme de détection de particules coïncide avec notre étude car les sources laser utilisées étaient proches (Dewalle, 2009).

II - Description du système expérimental

Nous effectuons ici la présentation du système expérimental mis en place au cours de cette thèse. Ce dispositif est directement inspiré du dispositif utilisé par Pascale Dewalle au cours de sa thèse (Dewalle, 2009). Il a cependant été adapté afin de répondre aux objectifs de notre étude. Le but ici est de caractériser en vol des particules de l'ordre du nanomètre à la centaine de nanomètres, formées dans la plume plasma générée par irradiation laser de surfaces métalliques. Cette caractérisation consiste ici à déterminer leur concentration et leur granulométrie. Le dispositif utilisé pour cette étude est présenté dans la Figure 65. La suite de ce paragraphe est consacrée à la description point par point de ce montage de caractérisation de particules nanométriques.



(a)



(b)

Figure 65 : (a) Schéma et (b) Photo du dispositif expérimental de prélèvement des particules émises par irradiation laser d'une surface métallique vers le dispositif de caractérisation

II - 1 - Choix des sources lasers

Le laser utilisé pour cette expérience est le même que celui utilisé pour les essais de Soleil 1, soit le laser prêté par la société SILLTEC dont les caractéristiques sont décrites dans le chapitre précédent. On rappelle tout de fois que cette source industrielle est un laser qui émet dans le proche infrarouge (1064 nm) à haute cadence avec une durée d'impulsion de l'ordre de la nanoseconde. Nous avons également effectué des tests avec un autre laser ayant des caractéristiques proches de celui utilisé pour Soleil 1. La principale différence est sa longueur d'onde qui est de 532 nm. Le doublage en longueur d'onde engendre des gammes d'irradiance générées en partie inférieures à celles du 1064 nm mais en partie compatible avec celles utilisées à Soleil. Les caractéristiques de ces lasers sont rappelées dans le Tableau 21. On donne également les gammes d'irradiance testées dans cette expérience pour les deux lasers.

Source laser	Longueur d'onde λ	Durée d'impulsion τ (ns)	Fréquence f (kHz)	Diamètre (μm)	Gamme d'irradiance I (GW/cm ²)	Gamme de fluence F (J/cm ²)
Luce 1064	1064 nm	5	2 à 100	110	0,5 à 2,5	2,5 à 12,5
Luce 532	532 nm	5	2 à 100	40	0,08 à 0,9	0,4 à 4,5

Tableau 21 : Caractéristiques des sources lasers industrielles utilisées pour la caractérisation des particules en vol

Le choix d'une source laser industrielle fonctionnant à haute fréquence pour cette nouvelle expérience s'est fait pour deux raisons. La première a été évoquée dans le paragraphe précédent. Si le but est de préparer une nouvelle expérience à Soleil, on se doit obligatoirement d'utiliser la source laser utilisée pour les analyses S.A.X.S. qui correspond aussi à de sources industrielles par ailleurs utilisées pour réaliser des opérations de marquage susceptibles de générer des nanoparticules. De plus, une comparaison entre les caractérisations ex-situ des dépôts de particules et leur analyse en vol pourra ainsi être proposée. La seconde raison repose sur la formation des particules en elle-même. De par

l'expérience, on sait que les hautes fréquences favorisant la production de nuages de particules très denses, que l'on peut récupérer facilement (Shupyk, 2009).

Par ailleurs, le choix d'une seconde source laser peut nous permettre de vérifier que des particules de dimensions nanométriques sont obtenues pour d'autres paramètres lasers, notamment la longueur d'onde qui joue un rôle très important sur les mécanismes d'absorption de la lumière par le milieu (effet Brehmstrahlung inverse). Nous pourrions alors observer l'influence des conditions lasers sur la distribution en taille des particules. Au vu des résultats obtenus avec ces deux sources lasers, une discussion sur le rôle du laser dans la taille des particules émises lors des traitements de surface pourra être proposée. En particulier, on pourra appuyer les conclusions des études en irradiance obtenues par les analyses par S.A.X.S.

II - 2 - Cellule d'ablation et flux d'air propre

Les nanoparticules sont générées dans une cellule d'ablation en acier inoxydable alimentée par un flux d'air propre, déshuilé, séché et filtré. Le débit d'air propre est maîtrisé grâce à un système de régulation du débit massique de chez Brooks, modèle 5851S. La gamme de débit disponible pour un tel système est de 0 à 50 NL/min (normaux litres par minute).

La cellule d'ablation a été conçue lors de la thèse de Pascale Dewalle. Sa forme particulière a été choisie afin de permettre un écoulement laminaire de l'air à l'intérieur de la cellule et turbulent en sortie afin d'effectuer au mieux l'homogénéisation des particules produites (Dewalle, 2009) et donc d'éviter leur agglomération. La partie supérieure comporte une ouverture cylindrique permettant la fixation d'une fenêtre en BK7 dont la transmission est maximale pour les trois harmoniques d'un laser Nd :YAG dont les deux qu'on va utiliser ici (Figure 65). Cette même partie cylindrique comporte deux arrivées d'air propre afin d'assurer le confinement du hublot laser par rapport au flux de particules, donc de le protéger d'un éventuel dépôt de particules. D'autre part ceci génère un flux d'air latéral qui assure le passage du flux de particules vers la sortie de la cellule. Le débit du flux d'air propre de

protection du hublot laser est contrôlé par un rotamètre à bille dont la gamme de débit varie de 0,06 NL/min à 0,6 NL/min (Figure 65).

Une fois les particules générées, le flux d'air propre transporte les particules jusqu'à un système de dilution de type PALAS VKL10. Il est important de placer un tel système avant le système de mesure pour éviter de dépasser ses concentrations limites de fonctionnement (Figure 65). Afin de diluer le flux de particules, on alimente le dilueur par un flux d'air propre sous pression. Le débit important de ce flux d'air propre entraîne une chute de la pression à l'intérieur du dilueur, ce qui permet de prélever la quantité d'aérosols désirée (Dewalle, 2009). Pour être efficace, le dilueur tolère une pression en entrée maximale de 8 bars. Par précautions, on place donc un manomètre avant l'entrée du dilueur.

II - 3 - Granulomètre : compteur de particules

Afin de mesurer la taille des particules générées lors du traitement de surface de la cible, le granulomètre EEPS (Engine Exhaust Particule Sizer) de chez TSI, modèle 3090 a été utilisé. La gamme de détection en termes de taille de particules se situe entre 5,6 et 560 nm. Le temps de réponse de cet appareil est de 0,1 sec, ce qui est rapide donc relativement adapté au phénomène étudié. A noter que le temps de réponse est plus court de plus d'un ordre de grandeur que celui des mesures faites par S.A.X.S. (environ 2 secondes par mesure).

Le principe de fonctionnement d'un tel appareil repose sur la mobilité électrique des particules émises. On ne mesure donc pas directement un diamètre de particules mais un diamètre correspondant à une certaine mobilité électrique.

La mobilité électrique d'une particule chargée est sa capacité à se déplacer sous l'effet d'un champ électrique. Ainsi, une particule de charge q et soumise à un champ électrique \vec{E} subit une force électrostatique \vec{F} donnée par l'équation (24):

$$\vec{F} = q \cdot \vec{E} \quad (24)$$

avec $q = p \cdot e$, soit p le nombre de charges portées par la particule et e la charge élémentaire de l'électron ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C).

La particule baignant dans un gaz au repos acquiert alors une vitesse \vec{v} proportionnelle au champ électrique \vec{E} lorsque le régime permanent est atteint ($\frac{d\vec{v}}{dt} = 0$), donnée par l'équation (25) :

$$\vec{v} = Z \cdot \vec{E} = B p e \cdot \vec{E} \quad (25)$$

Avec Z la mobilité électrique de la particule et B la mobilité dynamique de la particule.

La mobilité dynamique B caractérise les forces exercées par le gaz sur une particule sphérique de masse m , se déplaçant à une vitesse v sous l'effet d'une force électrostatique F . Si D_p est le diamètre de la particule, $C_p(D_p)$ le facteur de correction de Cunningham et η la viscosité dynamique du gaz, alors la mobilité dynamique B , est donnée par l'équation (26) :

$$B = \frac{v}{F} = \frac{C_c(D_p)}{3 \pi \eta D_p} \quad (26)$$

En combinant (2) et (26), la mobilité électrique Z est donnée par l'équation (27)

$$Z = \frac{p e C_c(D_p)}{3 \pi \eta D_p} \quad (27)$$

L'équation (27) illustre le fait que la mobilité d'une particule dépend du nombre de charge qu'elle porte, de sa taille et de la nature du gaz environnant. Aussi, pour un nombre de charges donné, plus le diamètre de la particule est petit, plus la mobilité électrique de la particule est importante (Kleitzi, 1995; Dewalle, 2009). Par ailleurs, le granulomètre mesure en fait le diamètre électrique équivalent D_p de la particule, c'est-à-dire le diamètre de la sphère ayant la même mobilité électrique que la particule considérée. Cette approximation convient parfaitement à notre étude au vu des observations ex-situ des dépôts de particules induites par traitement laser de cibles métalliques. Les petites particules ont présentés des caractéristiques montrant que ce sont des sphères.

La Figure 66 décrit le principe de fonctionnement de l'EEPS. Le flux de particules est guidé grâce au flux d'air propre jusqu'à l'entrée du dispositif EEPS. Un système de filtre à l'entrée de l'appareil est placé afin d'éliminer les plus grosses particules ne correspondant pas à la gamme de détection de l'appareil ; on filtre en fait toutes les particules dont le diamètre

est supérieur à 1 μm . Les particules sont ensuite chargées positivement grâce à un chargeur par diffusion ionique unipolaire. Il s'agit d'un mélange d'ions qui au contact des particules leur confère une mobilité électrique.

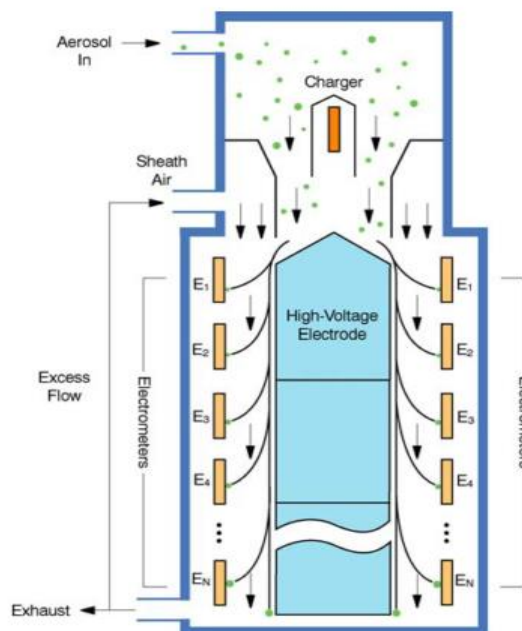


Figure 66 : Principe de fonctionnement de l'EEPS (TSI, 2005)

Une fois les particules chargées, elles se dirigent vers une électrode soumise à une haute tension. Du fait de la forme de cette électrode, la tension positive appliquée à cette électrode crée un champ électrique radial qui dévie les particules en fonction de leur mobilité électrique donc en fonction de leur taille. Les petites particules, (soient les particules avec une grande mobilité électrique) restent sur la partie haute du dispositif alors que les grosses particules (soient les particules avec une petite mobilité électrique) se déplacent dans la partie basse du dispositif. Les particules sont alors collectées sur des électromètres placés le long de l'électrode à haute tension, ce qui confère une charge aux électromètres. On mesure alors le courant généré sur chaque électromètre qui correspond à une gamme de taille. En tenant compte d'une loi statistique, on détermine alors le nombre de particule sur chaque électromètre, soit pour chaque gamme de détection. L'EEPS comporte 32 gammes de détection entre 5,6 et 560 nm (TSI, 2005). Ces gammes de détection n'ont pas des largeurs en taille constantes (échelle logarithmique).

II - 4 - Choix du substrat

Le seul substrat utilisé ici est le titane car c'est le matériau modèle utilisé pour cette thèse, en particulier pour l'analyse du rayonnement émis par la plume plasma. De plus, d'après les essais réalisés à Soleil 1, c'est le matériau qui semble générer les particules les plus grosses, compte-tenu des substrats considérés. Par ailleurs pour ces essais, l'échantillon ne se déplace pas. Le faisceau laser est envoyé à la surface de l'échantillon à l'aide d'une tête galvanométrique placée en sortie de la cavité laser.

III - Analyse des données et mode opératoire retenu

Au cours d'un traitement laser de cibles en titane, les particules sont émises sous la forme d'un nuage de particules dense. Les lasers utilisés étant des lasers à haute cadence de tir (kHz), on ne peut pas faire une analyse tir à tir. On choisit alors une durée d'acquisition comportant une période de tir laser et une période de retour au bruit de fond, fixé par référence au signal résiduel obtenu au cours d'une acquisition exécutée sans tir laser avec seulement un flux d'air propre. On observe ici une similitude avec les conditions d'acquisition des expériences S.A.XS. Ce signal correspond alors à une concentration en particules proche de 0 ou en tout cas tel qu'on ne différencie pas la quantité initialement présente dans l'air de la quantité générée dans le plasma.

Nous avons choisi d'effectuer les enregistrements sur une durée de traitement assez longue de 15 min (900 s) puis nous avons continué l'acquisition jusqu'à retrouver le même signal du bruit de fond. Pour les différentes tailles de particules, nous obtenons un histogramme des différentes classes de population de particules, dN émises par gamme de diamètres, $d\log D_p$. Sur la Figure 67, on observe le graphe correspondant à la production instantanée de particules dès le début des tirs lasers et pour toutes les tailles de particules sous la forme d'un profil temporel de la quantité de particules émises autour d'une valeur de taille de nanoparticules. Compte-tenu des débits moyens du flux d'air propre imposés entre la cellule d'ablation et le dilueur (15 L/min), et ceux imposés entre le dilueur et l'EEPS (1L/min), il faut en moyenne 4 secondes à une particule pour aller de la cellule d'ablation à l'EEPS, valeur très supérieure à la vitesse d'échantillonnage des mesures (0,1 s).

De plus, on observe une oscillation de la concentration en particule au cours du traitement qui peut être due aux effets du procédé de marquage du fait du déplacement du faisceau laser à la surface de l'échantillon. En effet, le marquage ne correspond pas à une opération parfaitement régulière au niveau de l'ablation de matière car il se forme à la surface des cibles lors d'un traitement laser, une texturation de cette surface générée par le mode de recouvrement.

D'après les histogrammes de la Figure 67, on observe également que la production de particule est continue au cours du traitement laser. A l'arrêt du laser, on constate une augmentation brutale de la concentration, puis elle diminue progressivement pour atteindre le bruit de fond. Lors d'un marquage laser, la dernière passe laser est plus marquée que les précédentes car le système laser ne s'arrête pas de fonctionner aussi vite que le système de déplacement du faisceau laser, ici une tête galvanométrique. Il se peut alors qu'une ablation laser se produise sur une même zone de la cible, formant alors plus de particules.

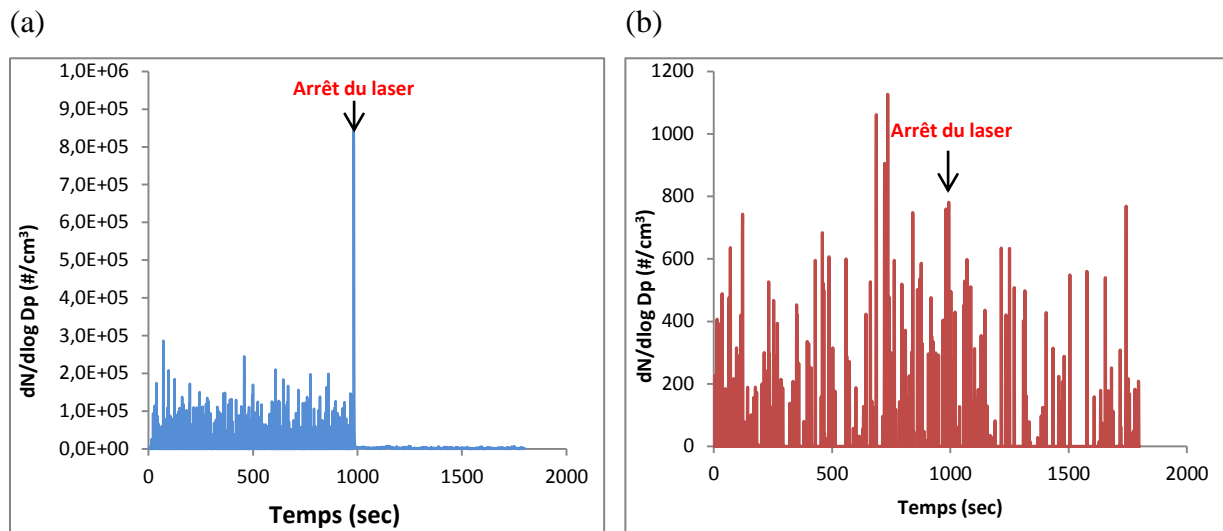


Figure 67 : Réponses brutes de l'EEPS suite à un traitement laser de 15 min à $1,2 \text{ GW}/\text{cm}^2$ sur une cible de Ti pour différentes tailles de particules :

6,04 nm pour (a) et 45,3 nm pour (b)

Ce comportement ne s'observe que dans le cas des petites particules, celles de diamètre inférieur à 10 nm. Pour les particules plus grosses, on observe seulement des oscillations de la concentration sans retour vers le bruit de fond. Les grosses particules sont donc confondues dans le signal du bruit de fond. La quantité de grosse particules formées

étant nettement inférieure à celle des petites (écart de l'ordre de 1000 à 10 000), les acquisitions ont été réalisées avec une durée de traitement laser égale à 5 min et puis en ajoutant une durée d'acquisition de 25 minutes permettant un retour du niveau du signal vers celui du bruit de fond initial (élimination de la poudre accumulée en certain point du tuyau ou redéposée sur la surface de l'échantillon, ...). Ainsi, une acquisition pour un paramètre donné dure alors 30 min. On choisit un temps aussi long car il faut s'assurer de comptabiliser toutes les particules émises lors de la phase de traitement laser. On effectue une purge complète du système, c'est-à-dire qu'on permet l'évacuation des nanoparticules déposées le long des tuyaux reliant les appareils du dispositif expérimental.

La détermination du nombre de particules émises lors d'un traitement laser par le dispositif EEPS n'est pas seulement obtenue à l'aide de cette mesure du nombre de particules, N . En effet, elle ne tient pas compte du bruit de fond, du temps d'intégration, de la surface ablatée et du facteur de dilution du flux de particules. Ainsi, le nombre de particules N émises par tir et par unité de surface est donné par la relation (28):

$$N = \frac{(C_{\text{moy}} - C_{\text{bruit}}) \times Q \times \Delta t}{n_{\text{tirs}} \times A_s} \times d \quad (28)$$

Avec N en particules/tir/cm², C_{moy} la concentration en particules émises pendant la durée d'acquisition et donnée par l'EEPS (part/cm³), C_{bruit} la concentration en particules avant le traitement laser (part/cm³) correspondant à la concentration résiduelle due au bruit de fond, Q le débit volumique d'air dans la cellule d'ablation (cm³/s), Δt la durée de l'acquisition (sec), n_{tirs} le nombre de tir réalisés lors du traitement, A_s l'aire de la surface ablatée (cm²) et d le facteur de dilution (Dewalle, 2009).

On peut ainsi représenter le nombre de particules formées N en fonction de leur taille ici D_p , le diamètre électrique équivalent, ou la concentration totale en particules en fonction des paramètres opératoires.

IV - Analyses des caractérisations des particules émises par traitement de surface par laser par granulométrie

IV - 1 - Influence du système de dilution sur les résultats de granulométrie

Avant toute étude paramétrique, il est nécessaire de vérifier que le système de transport des particules de la cellule d'ablation au granulomètre EEPS n'influence pas les résultats finaux. En particulier, il est nécessaire de tester l'influence du système de dilution sur la granulométrie des particules. D'après les travaux de P. Dewalle, la présence ou non du système de dilution n'influence pas sur les résultats de l'EEPS (Dewalle, 2009). Il reste tout de même à vérifier si la valeur du débit d'air propre choisi pour le flux d'air qui traverse la cellule d'ablation et par suite le système de dilution, engendre des modifications de la granulométrie des particules. En effet, le facteur de dilution « d » du dilueur dépend du débit d'air à son entrée et du flux d'air propre injecté en aval. Or comme tous ces flux sont issus d'une même source, le facteur de dilution dépend du flux d'air à l'entrée de la cellule d'ablation (Figure 65).

La Figure 69 représente la distribution en taille de particules obtenues avec les deux lasers dans les mêmes conditions d'irradiances mais pour des débits d'air propre entrants dans la cellule différents. On constate alors que pour les deux lasers, le débit n'a pas d'influence significative sur la distribution en taille des particules, ainsi que le système de dilution. En revanche, on constate une variation de la concentration en particules avec le débit. Les essais présentés dans les paragraphes suivants seront donc tous réalisés avec le système de dilution.

Pour la suite des essais, on utilisera alors un flux d'air propre constant en entrée de la cellule d'ablation dont le débit est égal à 20L/min. Un tel débit permettra d'injecter un flux d'air propre de 1 bar dans le dilueur, ce qui engendra un facteur de dilution de 1,3.

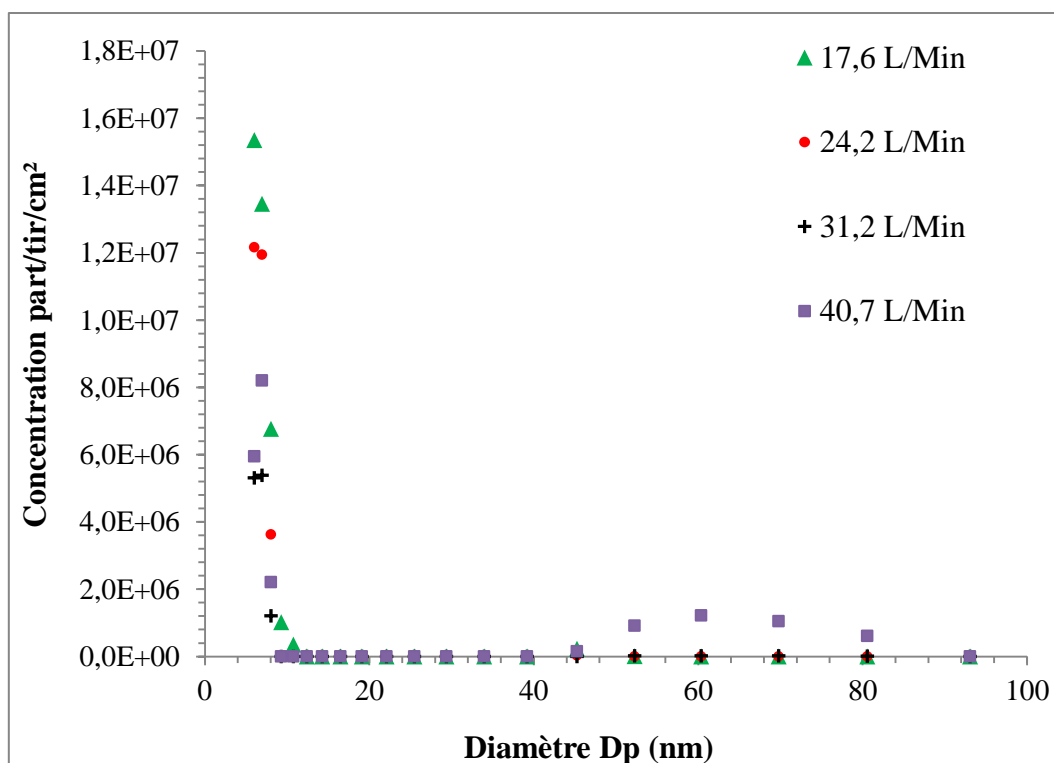


Figure 68 : Distributions en tailles des particules obtenues par irradiation laser d'une cible en titane avec le laser LUCE à 532 nm pour différents débits

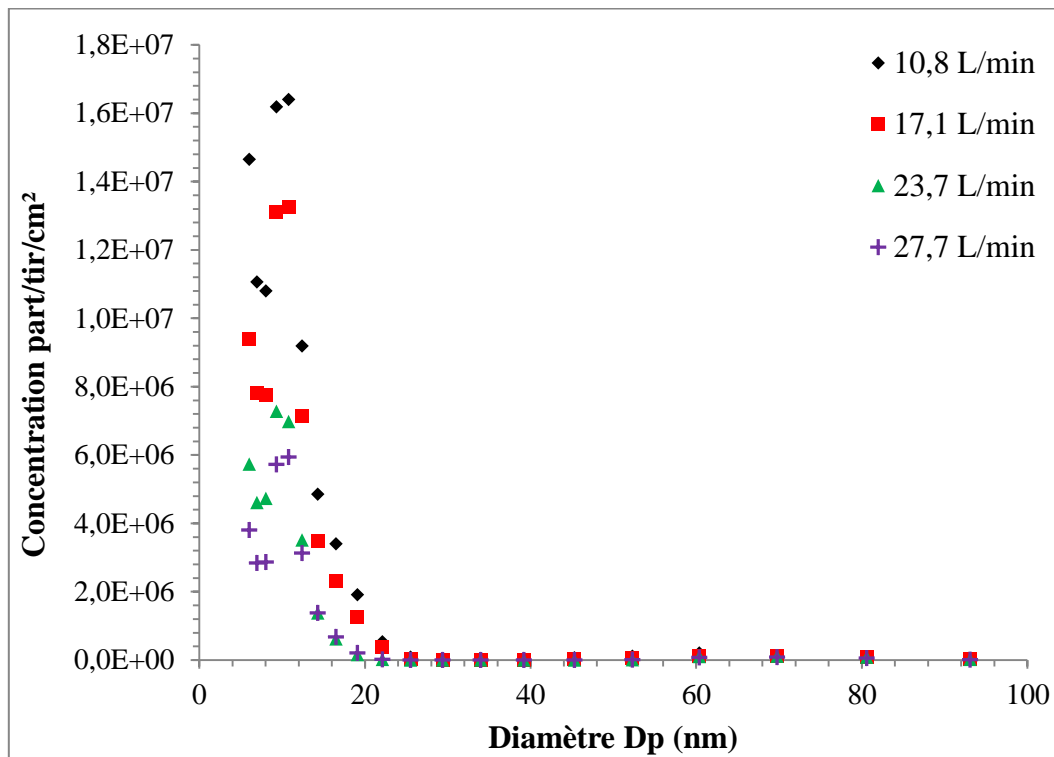


Figure 69 : Distributions en tailles des particules obtenues par irradiation laser d'une cible en titane avec le laser LUCE à 1064 nm pour différents débits

IV - 2 - Influence de l'irradiance sur les résultats obtenus

Compte-tenu des études paramétriques précédentes sur la formation de particules par traitement laser de surfaces métalliques, nous avons choisi de faire une étude en irradiance pour les deux lasers utilisés dans notre étude.

Sur la Figure 70, nous présentons l'évolution de la quantité totale de particules formées par unité de volume d'air pour les deux sources laser.

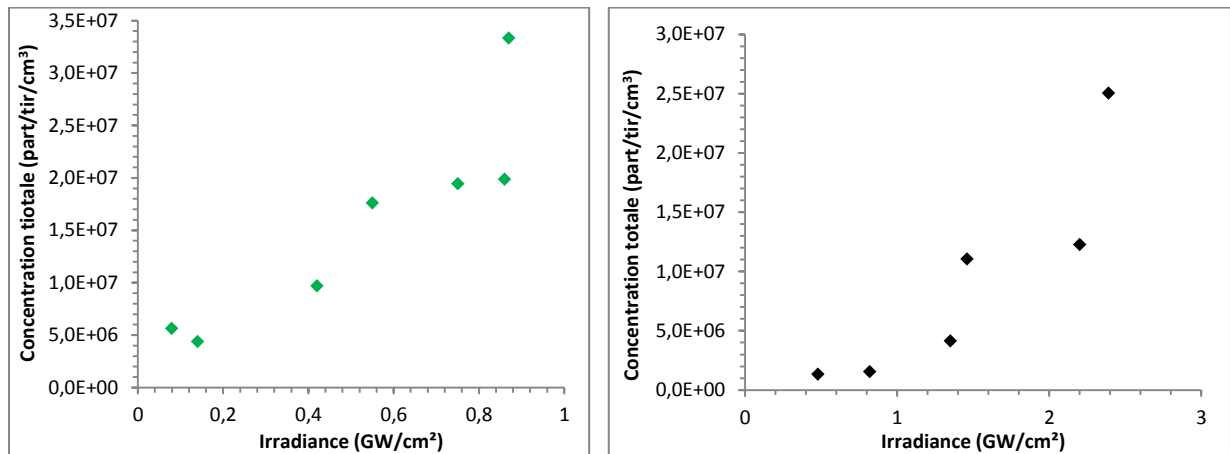
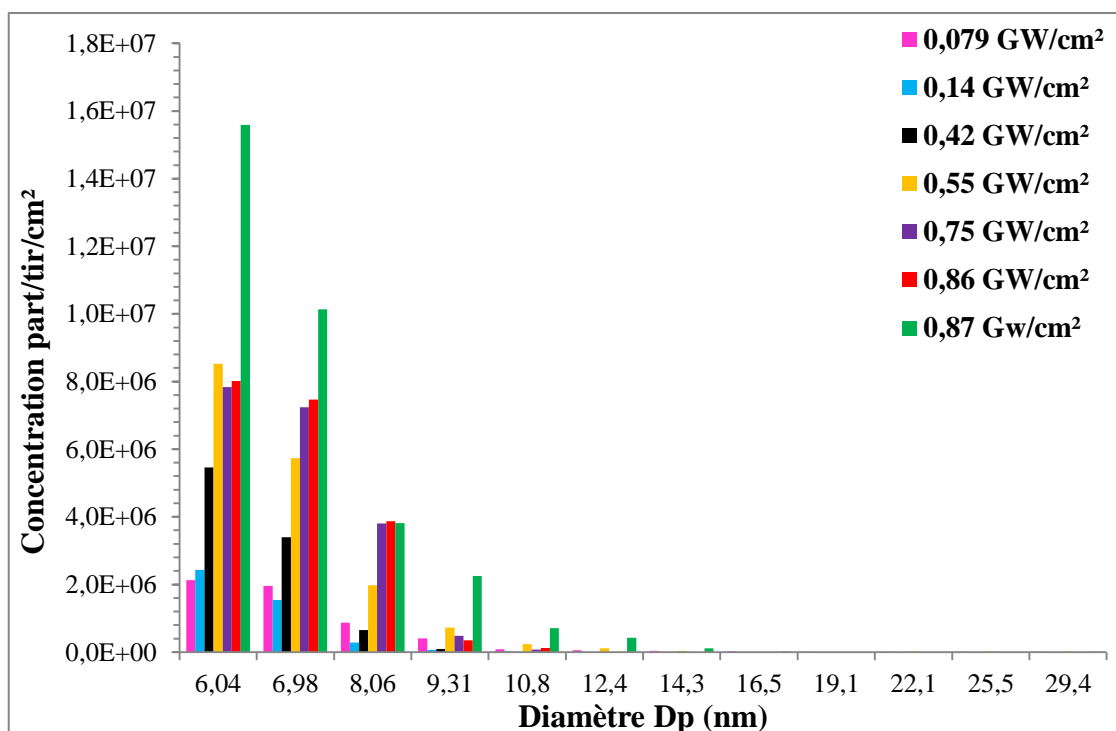


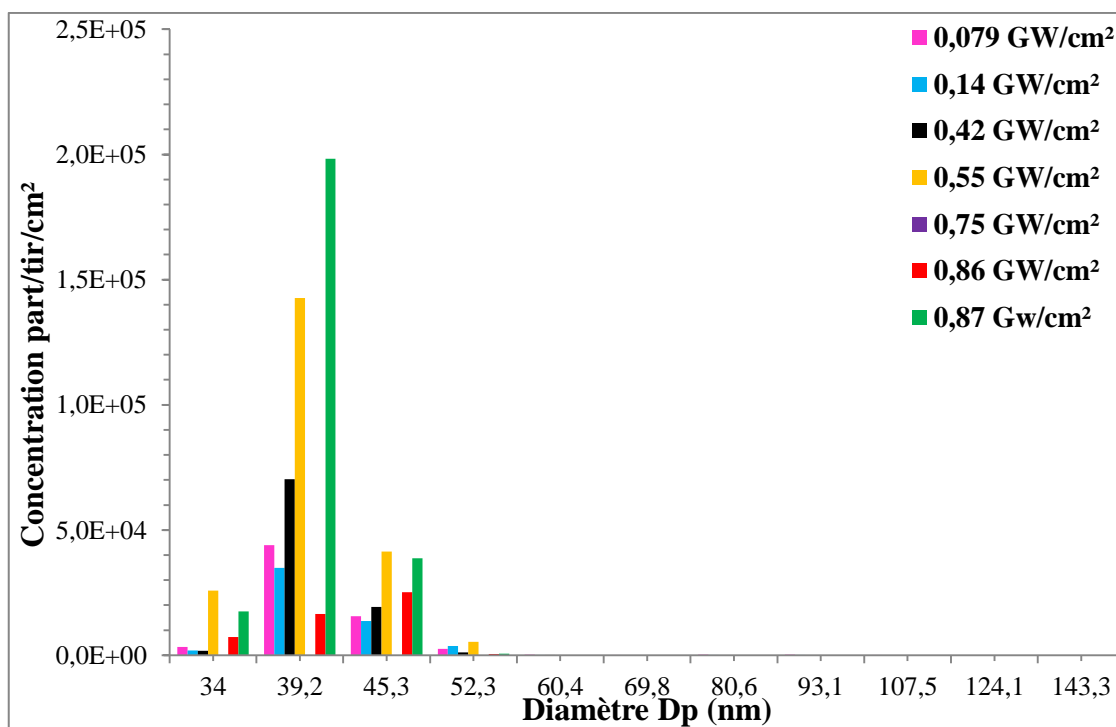
Figure 70 : Concentrations totales des particules obtenues par irradiation laser d'une cible en titane avec les lasers LUCE à 532 nm (à gauche) et celui à 1064 nm (à droite)

La concentration totale de particules augmente avec l'irradiance laser pour les deux sources utilisées, ce qui coïncide avec les études paramétriques antérieures, en particulier les travaux de Julien Ruiz (Ruiz, 2012). La gamme d'irradiance étudiée (0,4 à 2,5 GW/cm²) permet de modifier la quantité de particules produites de façon très significative, plus d'un ordre de grandeur dans le cas de la source émettant dans le vert et d'un facteur 6 pour la source émettant dans le proche Infrarouge. On constate dans ce second cas que cela correspond à l'amplitude d'augmentation de l'irradiance, c'est-à-dire que globalement pour la source IR la quantité de formation de la poudre suit une évolution quasi-linéaire alors qu'elle suit plutôt une loi de puissance dans le cas de la source laser verte. On note tout de même une allure globale assez identique entre ces deux courbes : une « demi-branche en U avec une brisure pour les plus faibles irradiances.

On représente maintenant l'évolution de la granulométrie des particules en fonction de l'irradiance. On obtient les données présentées dans la Figure 71 pour la source laser émettant dans l'infrarouge et dans la Figure 72 pour le laser émettant dans le vert.



(a)



(b)

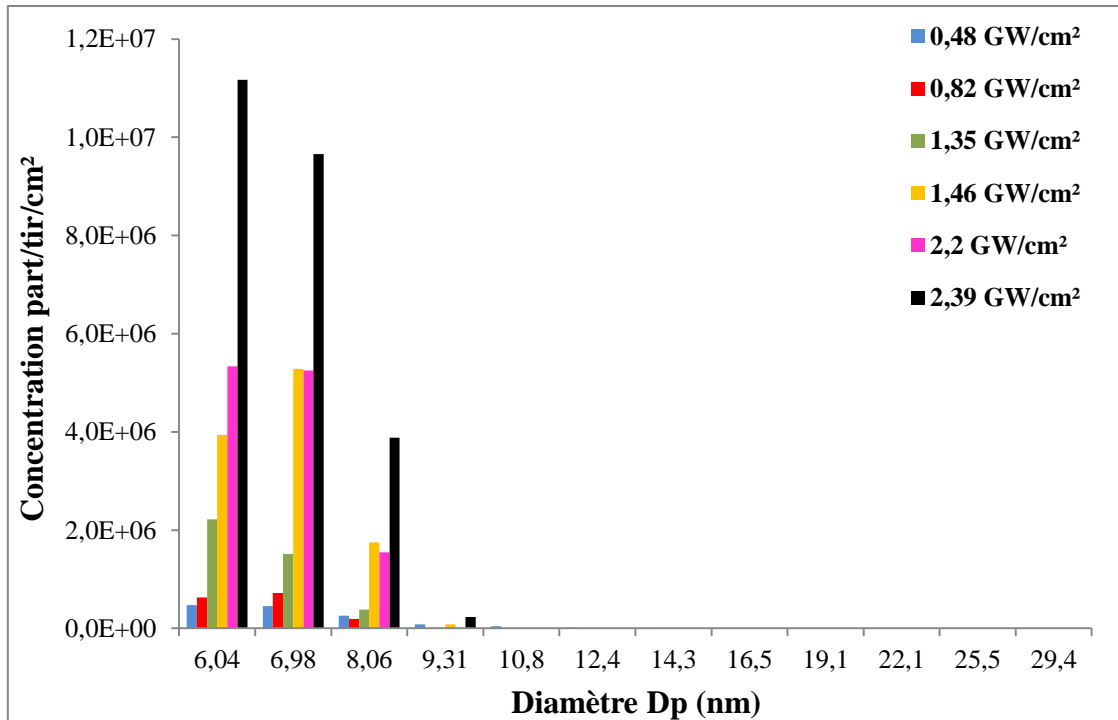
Figure 71 : Histogramme des concentrations des petites particules (a) et des grosses particules (b) pour la source laser Luce à 1064 nm

Pour les deux lasers, on observe deux catégories de particules tout comme pour les essais de Soleil 1, c'est-à-dire qu'a priori les distributions en taille présentent deux modes : un premier correspondant aux petites particules ayant une taille un peu supérieure à 5 nm et un second correspondant aux grosses particules dont la gamme de taille est davantage dispersée entre 34 et 80 nm. C'est pourquoi on a présenté ces résultats en les centrant sur ces deux modes.

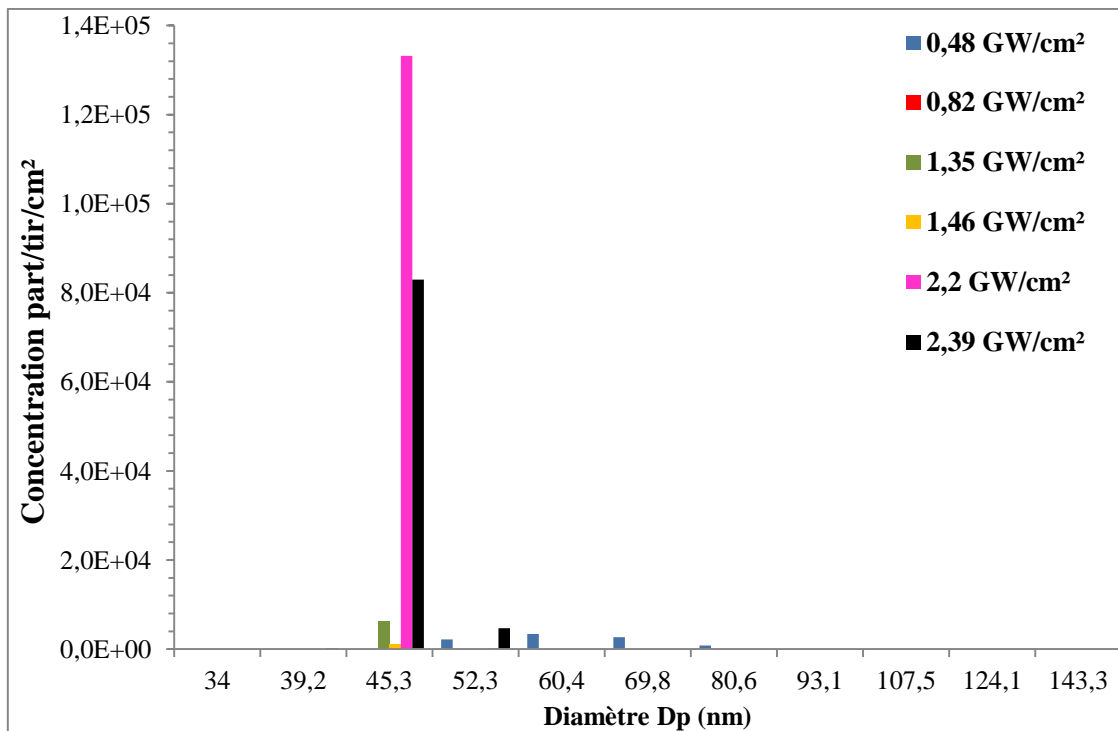
Pour le premier mode autour de 5 nm, les distributions granulométriques présentent une forme identique pour toutes les valeurs d'irradiance. Cependant, ces distributions ne forment en fait qu'une partie d'une gaussienne. Autrement dit, rien ne prouve ici que les particules formées ne possèdent pas des tailles inférieures à 5,6 nm, limite de résolution du granulomètre. Par ailleurs, comme pour les essais préliminaires on constate une diminution du nombre de particules formées pour les petites valeurs d'irradiance.

En ce qui concerne le second mode, le comportement suit globalement la même tendance que celui des petites particules, c'est-à-dire une augmentation de la concentration pour une augmentation de l'irradiance. Il n'y a pas un nombre significatif de particule de cette taille pour toutes les valeurs d'irradiance testées.

Les concentrations en grosses particules sont maxima pour les plus hautes irradiances tout comme pour les petites particules. Ainsi, une grande quantité de particule favorise les chocs entre particules et par là leur agglomération. On observe également de grosses particules pour les plus petites irradiances. On peut expliquer ce phénomène par la dynamique du plasma qui n'est pas la même à faible irradiance. En effet, la taille du plasma est plus petite, on a donc une masse de vapeur dense proche de la surface où les chocs entre particules sont favorisés et par suite leur agglomération combiné avec une durée de séjour de ces particules plus importantes.



(a)



(b)

Figure 72 : Histogramme des concentrations des petites particules (a) et des grosses particules (b) pour la source laser Luce à 532 nm

Néanmoins on observe dans le cas du « laser vert » qu'aux plus grandes valeurs d'irradiance, supérieures à 2 GW/cm², on observe une diminution notable de la concentration lorsque l'irradiance passe de 2,2 à 2,4 GW/cm². On peut lire une diminution d'environ 50 %. Les deux sources lasers, même si elles sont proches, présentent tout de même quelques différences : la longueur d'onde et le diamètre du faisceau focalisé (110 µm pour le laser infrarouge et 40 µm pour le laser vert). Pour des valeurs d'irradiance proches, 0,86 GW/cm² pour le laser infrarouge et 0,82 GW/cm² pour le laser vert, on ne détecte pas la même quantité de particules. La taille moyenne des nanoparticules semble être plus petite dans le cas du laser infrarouge, que dans le cas du laser vert. D'avantage de particules sont détectées pour le laser infrarouge que pour le laser vert, environ 50 % de plus. Dans le cas du laser vert l'énergie apportée lors d'une impulsion est 20 fois plus faible. Il est donc évident que moins de matière est ablatée.

Cette technique de caractérisation utilisée ici, prouve une nouvelle fois la présence de nanoparticules dans le plasma généré par interaction laser-matière. On distingue une nouvelle fois deux catégories de particules : des petites particules et des plus grosses qui peuvent être l'agglomération des premières. Même si on ne peut pas conclure de manière définitive sur la taille des petites particules, on obtient de très petites particules dont la taille est inférieure à 5 nm. Il paraît nécessaire alors dans le cas de Soleil 2 de modifier la gamme de détection des nanoparticules en choisissant de centrer l'expérience sur les petites particules dont la gamme de taille est comprise entre 0 à 10 nm. Néanmoins on a de nouveau vérifié le résultat principal obtenu à Soleil 1 : la formation en simultanée de grosses et de petites particules au cours d'une ablation laser. De plus, on justifie l'emploi d'une source laser infrarouge au dépend d'une source laser visible (532 nm) car elle produit plus de nanoparticules.

V - Conclusion

Les analyses des expériences réalisées à Soleil 1 a mis en évidence les erreurs liées au choix de la gamme de détection des particules. Il était donc nécessaire de caractériser les particules dans la plume plasma, pour obtenir une distribution en taille en fonction des paramètres opératoires. D'après le chapitre 4, une telle mesure est impossible à réaliser sur des dépôts de particules « ex-situ » du fait du recouvrement de ces dernières. Alors, il était nécessaire de mettre au point un dispositif expérimental permettant de les caractériser en vol.

Il a ainsi été décidé d'utiliser le dispositif expérimental développé par Pascale Dewalle dans le cadre de sa thèse, en collaboration avec François-Xavier Ouf de l'IRSN. Cette expérience consiste à générer des particules dans une enceinte fermée, parcourue par un flux d'air propre, qui guide les particules jusqu'à un granulomètre. Le fonctionnement d'un tel appareil repose sur les différences de mobilité électrique entre particules de diamètres différents.

Le système expérimental mis au point a permis de déterminer la distribution des particules générées par traitement laser de surface de titane. L'influence des paramètres lasers, telles que l'irradiance et la longueur d'onde, a pu être observée.

La distribution en taille des particules ainsi générées dans la plume reste la même avec la modification des paramètres lasers (irradiance et longueur d'onde). Les deux gammes de taille détectées sont centrées sur 5 et 50 nm. Néanmoins, il faut être prudent concernant le mode à 5 nm. En effet, compte-tenu de la forme de la distribution sur ce mode, on ne peut pas affirmer que les particules formées n'ont pas des tailles inférieures à 5,6 nm, limite de résolution du granulomètre.

Par ailleurs, les quantités de particules produites changent avec l'irradiance et avec la longueur d'onde du laser. Le nombre de particules formées diminuent avec l'irradiance et avec la longueur d'onde du faisceau laser, compte-tenu des différences d'interaction laser – matière.

Concernant, la future expérience à Soleil, le choix d'une source laser à 1064 nm et à haute cadence est alors justifié pour la caractérisation des particules « in-situ ». De plus, on se conforte dans l'idée de choisir une gamme de détection de particules comprises entre 0 et 10 nm, en considérant que les plus grosses particules sont obtenues par agglomération des plus petites.

Chapitre 6 : Caractérisations « in-situ » des particules émises par irradiation laser d'échantillons métalliques : mise en évidence de particules fines dans le plasma

CHAPITRE 6 : CARACTERISATIONS « IN-SITU » DES PARTICULES EMISES PAR IRRADIATION LASER	
D'ECHANTILLONS METALLIQUES : MISE EN EVIDENCE DE PARTICULES FINES DANS LE PLASMA..... 185	
I -	POURQUOI UNE NOUVELLE EXPERIENCE A SOLEIL ?..... 186
II -	DESCRIPTION DU SYSTEME ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL..... 187
II - 1 -	CHAMBRE D'EXPERIMENTATION 188
II - 2 -	CHOIX DES ECHANTILLONS..... 189
II - 3 -	ATMOSPHERE CONTROLEE : CHOIX DES GAZ..... 190
II - 4 -	VISUALISATION DES PARTICULES DANS LE PLASMA : CHOIX DU LASER..... 191
II - 5 -	VISUALISATION DES PETITES PARTICULES : FAISCEAU SYNCHROTRON ET DETECTEUR 191
II - 6 -	PROTOCOLE EXPERIMENTAL..... 192
III -	RESULTATS, ANALYSES ET COMPARAISON AVEC LA MODELISATION 194
III - 1 -	EXPLOITATIONS DES COURBES OBTENUES 194
III - 2 -	ETUDE DANS L'AIR SYNTHETIQUE EN FONCTION DU SUBSTRAT 196
III - 3 -	ETUDE EN FONCTION DU TAUX D'OXYGENE 196
III - 4 -	ASPECT THERMODYNMAISQUE DE LA FORMATION DES NPS 199
III - 5 -	BILAN DES ANALYSE IN-SITU AVEC CONTROLE DE L'ATMOSPHERE 203

I - Pourquoi une nouvelle expérience à Soleil ?

Le but de la première expérience à Soleil (Soleil1) a permis de montrer la pertinence de mesures in-situ par S.A.X.S. pour déterminer la taille des nanoparticules formées au cours de l'irradiation d'une cible métallique dans l'air à l'aide d'une source laser déclenchée de courte durée d'impulsion. Cette expérience a montré bien plus que cela compte-tenu des résultats montrés précédemment dans le chapitre 4 notamment la présence d'agrégats nanométriques et de nanoparticules dispersées, comme ce qui est par ailleurs observé dans le cas des flammes de combustion (Mitchell, 2009) ou des arcs électriques (Carvou, 2013).

Les analyses ex-situ des dépôts de nanoparticules montrent que les particules identifiées ne sont pas des particules métalliques mais essentiellement des oxydes ou des nitrures du métal de la cible irradiée, donc qu'il existe une certaine réactivité de l'atmosphère environnant. Comme cette première expérience Soleil a été réalisée dans l'air ambiant, constitué essentiellement d'oxygène et d'azote mais aussi d'argon (presque à 1% en volume) et par divers gaz comme la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone notamment, on comprend alors une origine vraisemblable de cette réactivité. Pour le vérifier, il serait donc nécessaire de contrôler cet environnement au cours des essais et de tester différentes compositions du milieu.

Dans le cas du titane, matériau modèle, une étude des couches d'oxynitrures formées en surface en maîtrisant la réactivité de l'atmosphère a été réalisée dans le cadre de la thèse de Franck Torrent (Torrent, 2013). En particulier, il a étudié l'influence du pourcentage d'oxygène présent dans l'atmosphère, sur les quantités d'azote et d'oxygène insérées à la surface des cibles. Son étude a, entre autres, permis d'illustrer le rôle du gaz de remplissage sur l'insertion d'oxygène en surface. Il permet d'ouvrir les sites vacants du titane à l'oxygène donc peut être finalement de favoriser certaines structures au dépend d'autres. Il observe alors la formation d'oxynitrures de Ti à la surface des cibles de titane. Le même phénomène va-t-il être observé pour la formation des nanoparticules de titane ?

Si le même phénomène était observé, ceci favoriserait la formation de nanoparticules nitrurées. Or les analyses ex-situ ne montrent que la présence de phases oxydées du titane pour le titane et le fer alors que c'est le cas pour l'aluminium. Il intervient alors ici des considérations cinétiques. Les molécules d'azote sont plus stables que les molécules

d'oxygène. Elles vont donc réagir en premier. Puis au cours du refroidissement du plasma, l'oxygène peut se substituer à l'azote, éliminant de fait toute trace de nitrure.

Ici on ne peut donc faire que des hypothèses. Les résultats de la thèse de F. Torrent sont précieux car ils donnent des pistes pour des expériences réalisées ici au-dessus des cibles.

La deuxième expérience réalisée à Soleil (Soleil 2) va donc prendre en compte, tout d'abord un meilleur positionnement des deux faisceaux, le faisceau sonde de rayons X par rapport au faisceau laser, et ensuite un contrôle de l'atmosphère réactive. Néanmoins on ne peut pas modifier la durée des enregistrements qui restent longues, quelques minutes par rapport aux durées des interactions et compte-tenu de la durée d'existence du plasma laser, au plus égale à quelques microsecondes (Cirisan, 2011).

Le paragraphe suivant présente donc le dispositif expérimental mis en œuvre pour ces nouvelles analyses S.A.X.S. avec déplacement de la cible, et le contrôle et la purge de l'atmosphère ambiante. Nous présenterons également le protocole expérimental choisi.

II - Description du système et protocole expérimental

Le principe de l'expérience consiste toujours à sonder latéralement la plume plasma par un faisceau de rayons X, générée au-dessus d'une surface métallique, mais cette fois-ci en atmosphère contrôlée. Le but de cette nouvelle expérience sur la ligne SWING de Soleil est donc de mettre en évidence le rôle de la réactivité de l'atmosphère environnant notamment l'oxygène sur la formation des nanoparticules mais aussi du gaz de remplissage, comme l'azote dans l'air. En effet, nous avons observé des nano-agrégats qui résultent de la réactivité de cette atmosphère avec l'élément métallique issu de la cible.

Pour cela, une chambre a été mise au point en collaboration avec l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Metz (ENIM), qui forme des élèves-ingénieurs spécialisés en procédés de mise en forme et de réalisation de pièces et de systèmes métalliques.

II - 1 - Chambre d'expérimentation

L'élaboration de cette chambre d'ablation a fait l'objet du projet de fin d'étude de Marc Novelli, étudiant ingénieur à l'ENIM de Metz. Celle-ci a été conçue de manière à répondre au mieux aux nécessités citées précédemment, et aux critères d'une expérience réalisée sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL.

Ainsi, le but de cette seconde expérience à Soleil est d'étudier l'influence du gaz ambiant sur la taille des nanoparticules. Il faut donc concevoir une chambre où l'étanchéité sera assurée au maximum. La chambre de forme parallélépipédique a été taillée dans la masse d'un échantillon d'aluminium. Les dimensions de la chambre sont de $15 \times 10 \times 10$ cm, soit 1,5 litres de volume. La largeur de 10 cm a été choisie de manière à limiter la contribution de la diffusion des rayons X par le gaz environnant. Une ouverture par le haut a été choisie ici, avec l'utilisation d'un joint en caoutchouc afin de permettre une ouverture et une fermeture de la chambre aisées aux cours des essais à SOLEIL.

La cible est placée au centre de la chambre sur un porte-échantillon fixé sur un micro-déplacement motorisé sur les trois axes (rails piézoélectriques), lui-même fixé au fond de la chambre. Le porte-échantillon tolère des tailles maximales d'échantillons de 20×30 mm². L'épaisseur minimale de l'échantillon doit être de 0,5 mm compte-tenu du passage du faisceau synchrotron au-dessus de la cible.

Deux ouvertures latérales se faisant face sont prévues pour permettre le passage du faisceau synchrotron. Ces deux hublots transverses sont constitués d'une feuille de mica de 25 µm d'épaisseur maintenue entre deux anneaux d'aluminium. Une ouverture latérale permet également de connecter le déplacement 3 axes à un ordinateur via une interface LabView pour permettre au mieux le positionnement de l'échantillon.

Sur la face avant de la chambre, un raccord « en T » est fixé afin de permettre à la fois l'entrée du gaz ou d'un mélange de gaz. Une ouverture est prévue grâce à une fenêtre qui est transparente entre 200 à 2000 nm afin de permettre une visualisation de la zone impactée par le laser et donc du plasma pour un contrôle éventuel à l'aide d'une caméra ICCD. Sur la face arrière, une vanne deux voies est fixée afin de générer une fuite de gaz à l'arrière de la chambre. Les différents essais seront réalisés avec un flux de gaz sur toute la longueur de la chambre. Le flux permettra le renouvellement du gaz ambiant au cours des essais, donc la

purge de la chambre. Il évitera également le dépôt éventuel de particules sur les parois et les différentes ouvertures de la chambre.

La partie supérieure de la chambre comprend également deux ouvertures, une pour permettre le passage du faisceau laser jusqu'à la surface de la cible et l'autre pour permettre une mesure de pression à l'intérieur de la chambre grâce à une jauge de pression pour contrôler le vide entre chaque série de tirs.

II - 2 - Choix des échantillons

Les échantillons utilisés à Soleil 1 étaient des cibles d'aluminium, de fer et de titane, car ces cibles ont été utilisées dans les études antérieures. Pour ces nouveaux essais, on veut étudier l'influence de l'atmosphère, en particulier le rôle de l'oxygène sur la taille des particules formées dans la plume plasma. La stabilité relative des oxydes nous intéresse donc ici. L'échantillon de titane a été conservé car c'est le métal modèle utilisé au cours de cette thèse. Comme il s'agit d'étudier la formation d'oxydes, voire de nitrures, l'échantillon de fer n'a pas été conservé, car il présente des phases d'oxydes aussi stables que celles qui se forment avec le titane. Ces deux métaux étant par ailleurs des métaux de la première série de transition, ils possèdent des caractéristiques assez proches, même si le fer est magnétique à l'inverse du titane. Cette propriété n'est pas primordiale pour notre étude. Pour simplifier l'étude, on a décidé de garder le titane et l'aluminium dont les phases d'oxydes sont stables et extrêmement stables, et de prendre un métal dont les oxydes sont peu stables, comme l'argent. Le choix d'un échantillon d'argent permettra par ailleurs de comparer nos résultats avec ceux obtenus par des plasmas d'autres natures comme les arcs électriques. En effet, ce métal est aussi étudié dans la formation des nanoparticules dans les arcs électriques, car il sert à recouvrir le cuivre afin de le protéger de la dégradation habituellement observée dans certains types de connecteurs électriques (Carvou, 2013). Le Tableau 22 rappelle les principales caractéristiques physiques des trois échantillons utilisés pour Soleil 2.

En d'autres termes, il s'agit d'étudier l'influence de l'atmosphère sur la taille des particules, en particulier l'influence du pourcentage d'oxygène présent dans le milieu. Il faut

donc s'intéresser à la stabilité des oxydes potentiellement formés dans le cas de traitement de surfaces métalliques par laser.

La deuxième expérience Soleil étudie ainsi la formation de nanoparticules par traitement de surface par laser sur trois cibles métalliques : l'aluminium, l'argent et le titane.

Propriétés physiques	Unités	Ag	Al	Ti
Densité (solide)	kg/m ³	10500	2699	4506
Densité (liquide)	kg/m ³	9320	2368	4130
Capacité calorifique (solide)	J/kg/K	282	900	528
Capacité calorifique (liquide)	J/kg/K	310	1180	787
Conductivité thermique (solide)	W/m/K	429	228	17
Conductivité thermique (liquide)	W/m/K		94	35
Diffusivité thermique (solide)	m ² /s	17,3.10 ⁻⁵	9,39.10 ⁻⁵	0,718.10 ⁻⁵
Température de fusion	K	1234	933	1941
Température d'ébullition	K	2435	2767	3560
Chaleur latente de fusion	J/kg	1,03.10 ⁵	3,97.10 ⁵	3,05.10 ⁵
Chaleur latente de vaporisation	J/kg	23,9.10 ⁵	1,08.10 ⁷	8,89.10 ⁶
Masse molaire	g/mol	107,9	27,0	47,9
Coefficient d'absorption à 1064 nm	-		0,2	0,45

Tableau 22 : Caractéristiques physiques des échantillons utilisés pour les analyses in-situ par S.A.X.S.

II - 3 - Atmosphère contrôlée : choix des gaz

Les mélanges de gaz ne seront pas fait directement dans la chambre d'ablation. Ils seront réalisés en amont dans une petite chambre de mélange puis envoyés dans la chambre en continu avec un débit constant de 1L/min, afin de s'assurer de la stabilité et du renouvellement de l'atmosphère au cours des essais. Afin de déterminer le rôle de l'oxygène sur la taille des particules obtenues, il faut donc utiliser au minimum quatre milieux gazeux

différents : l'air, l'azote, l'oxygène et l'argon. Ces quatre gaz sont contenus dans quatre bouteilles à la sortie desquelles on fixe des débitmètres calibrés à la nature du gaz associé.

L'atmosphère d'air synthétique va nous permettre de retrouver les résultats obtenus lors de Soleil 1 et donc de les confirmer. Les bouteilles d'azote et d'oxygène vont nous permettre de modifier le taux d'oxygène et d'azote dans l'atmosphère de la chambre. Enfin, la bouteille d'argon servira de gaz neutre. D'autre part, une atmosphère argon, plasmagène, va déterminer le rôle du laser dans la formation des particules induites par le traitement de surface.

II - 4 - Visualisation des particules dans le plasma : choix du laser

La source laser utilisée pour les essais de Soleil 2 est la même que celle utilisée pour Soleil 1. On peut alors retrouver ses caractéristiques dans le chapitre 4, qui présente les résultats de Soleil 1. On rappelle qu'il s'agit d'une source laser industrielle à haute fréquence, qui va alors produire un aérosol de particules dans le plasma, sondable par le faisceau synchrotron.

II - 5 - Visualisation des petites particules : Faisceau synchrotron et détecteur

Pour cette nouvelle expérience à Soleil, on a vu la nécessité de se focaliser sur les plus petites particules (diamètre d'environ 10 nm), en considérant que les plus grosses sont obtenues par agrégation des plus petites au cours de leur formation. Il faut donc réduire la gamme de visualisation du vecteur de diffusion q afin d'obtenir une gamme de détection de particules optimisée pour un intervalle de tailles allant de 0 à 10 nm.

La configuration des mesures n'est pas identique à celle utilisée pour Soleil 1. Le faisceau de rayons X de la ligne SWING du synchrotron Soleil sonde latéralement la plume plasma en son centre. L'échantillon se déplace grâce au micro-déplacement trois axes. Une acquisition correspond alors à un déplacement de 9 mm avec une vitesse de déplacement du

faisceau laser à la surface de la cible égale à 1 mm/s. La hauteur de plasma sondée varie en moyenne entre 0,6 et 0,8 mm, en fonction de la nature de la cible.

Le faisceau synchrotron, dont les dimensions spatiales étaient de 300 μm suivant l'axe x et de 80 μm suivant l'axe z, a été utilisé avec une énergie de 12 keV, soit une longueur d'onde de 1 \AA . Le détecteur a été positionné à 4 mètres de la cible, ce qui limite la zone d'analyse au domaine des valeurs de q comprises entre 0,0022 et 0,2 \AA^{-1} , soit des diamètres de particules détectés compris entre 140 et 16 \AA , soient entre 14 à 1,6 nm.

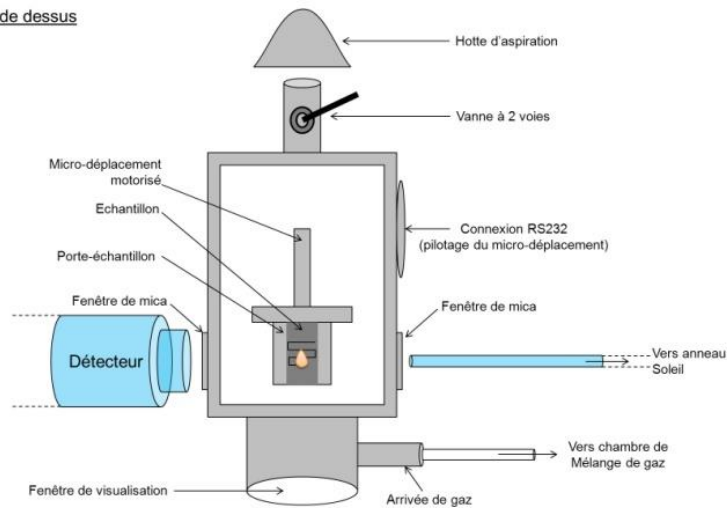
Le dispositif expérimental regroupant tous les éléments décrits précédemment est présenté en Figure 73.

II - 6 - Protocole expérimental

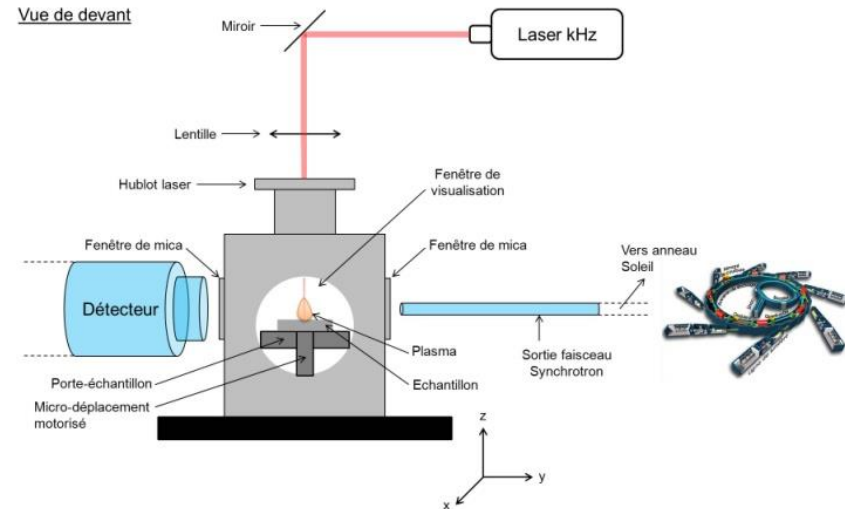
Le déroulement des expériences à Soleil consiste à synchroniser tous les éléments du dispositif expérimental. Ainsi pour un essai on déclenche en simultanée : le faisceau laser, le déplacement de l'échantillon, la sortie du faisceau synchrotron, l'acquisition via le détecteur et le flux de gaz à l'intérieur de la chambre d'ablation.

Les mesures par S.A.X.S. sont donc effectuées sur des échantillons de titane, d'aluminium et d'argent, en fonction des paramètres laser, l'irradiance en particulier, de la distance par rapport à la surface de la cible et de la composition de l'atmosphère ambiante. L'intensité du bruit de fond est acquise sans traitement laser, puis est soustraite au signal obtenu lors des essais avec faisceau laser. Pour chaque variation des paramètres expérimentaux, on effectue une accumulation de cinq mesures dont la durée d'acquisition est toujours d'une seconde. Ainsi une acquisition dure cinq secondes sans interruption du faisceau laser, afin d'obtenir un signal suffisant pour une exploitation, c'est-à-dire obtenir une quantité de particules suffisantes pour être détectée par les rayons X.

Vue de dessus



Vue de devant



Vue générale

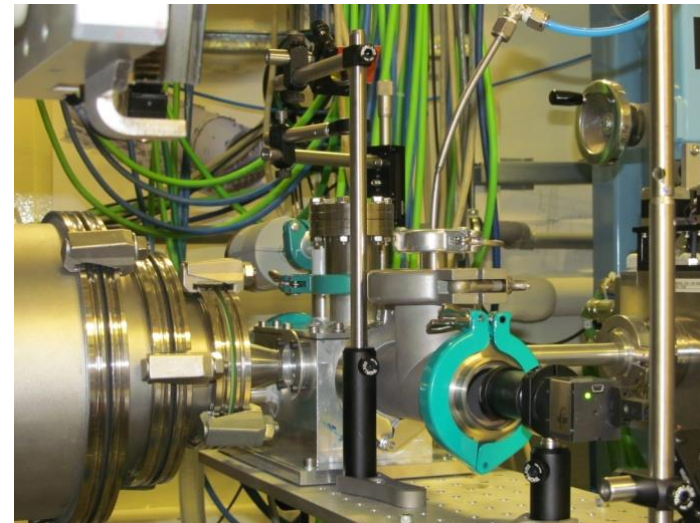
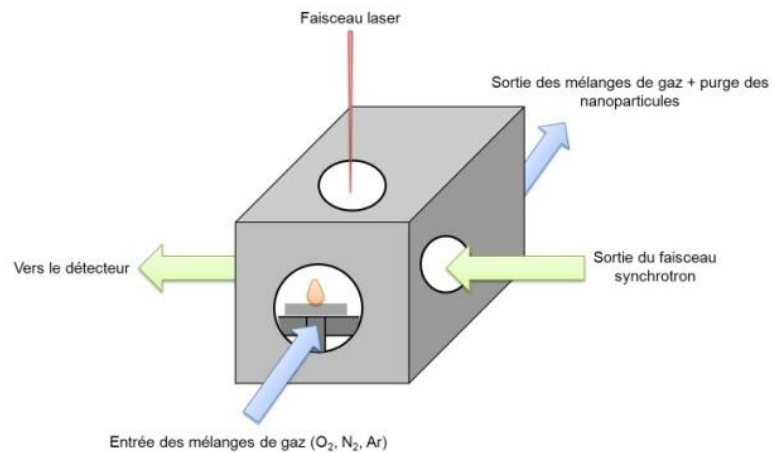


Figure 73 : Dispositif expérimental mis en place au synchrotron Soleil avec une vue du dessus, une vue de devant, une vue globale en 3 dimensions et une photo de la chambre d'expérimentation entre l'arrivée du faisceau synchrotron et le détecteur

Métaux Type de mélanges	Titane	Aluminium	Argent
Air	0,33 – 1,05	0,33 – 1,05	0,65 - 0,85
Argon	0,85	0,85	-
Azote + 1% d'oxygène	0,85	0,85	-
Azote + 1,5% d'oxygène	0,85	0,85	-
Azote + 2% d'oxygène	0,85	0,85	-
Azote + 5% d'oxygène	0,85	0,85	-
Azote + 10% d'oxygène	0,85	0,85	-
Azote + 12% d'oxygène	0,85	0,85	-
Azote + 15% d'oxygène	0,85	0,85	-
Azote + 20% d'oxygène	0,85	0,85	-

Tableau 23 : Irradiances laser utilisées pour chaque type de cible en fonction des différentes natures et composition des atmosphères testées au cours de Soleil 2

Les paramètres expérimentaux de l'ensemble des essais effectués lors de Soleil 2 sont regroupés dans le Tableau 23.

III - Résultats, analyses et comparaison avec la modélisation

III - 1 - Exploitations des courbes obtenues

Les courbes de diffusion obtenues au cours de cette seconde expérience à Soleil ont été exploitées par l'équipe de l'Institut de Physique de Rennes (IPR), et en particulier par Brian Mitchell.

Ces exploitations sont décrites en détails dans le chapitre 4. En revanche, ces expériences se sont concentrées sur une seule gamme de particules plus précises entre 0 et 10 nm. La fonction d'ajustement de Beaucage a donc été appliquée qu'une seule fois dans la gamme de q correspondant à cette gamme de tailles de particules. Ainsi, le rayon de giration R_g a été obtenu en ajustant la zone de Guinier par une fonction exponentielle, et l'indice de Porod en ajustant la zone de Porod par la loi de puissance décroissante (Beaucage, 1995). Un exemple de tracé de fonctions d'ajustement est donné dans la Figure 74.

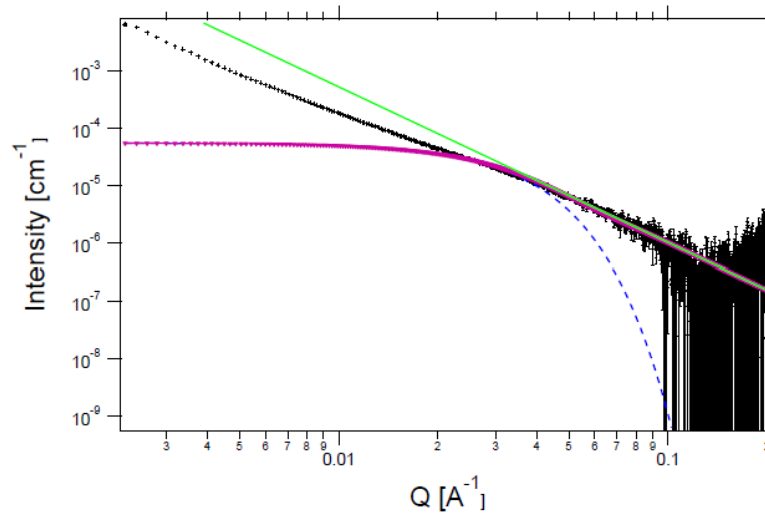


Figure 74 : Courbe représentant l'intensité du signal diffusé $I(q)$ en fonction de la norme du vecteur q , obtenue sur des particules générées dans un plasma laser d'aluminium dans un environnement constitué de 85% de N_2 et de 15 % de O_2

Sur la Figure 74, la courbe noire représente les données expérimentales obtenues après soustraction de la contribution de l'air ambiant. La courbe bleue représente la fonction d'ajustement opérée dans la zone de Guinier et qui donne les valeurs des rayons de giration R_g . La courbe verte représente la fonction d'ajustement exercée dans la zone de Porod pour obtenir l'indice de Porod p . Enfin, la courbe violette représente la fonction d'ajustement globale de la méthode unifiée de Beaucage au premier ordre, qui est suffisant ici.

L'exploitation des courbes de diffusion nous donne alors pour les trois substrats, pour les différentes compositions d'atmosphère et pour les différents paramètres lasers, les valeurs des rayons de giration R_g , les indices de distribution PDI (équation (21) du chapitre 4), par suite les rayons moyens R des particules et les indices de Porod p , soient des données sur la taille et la morphologie des particules.

III - 2 - Etude dans l'air synthétique en fonction du substrat

Un des buts de cette seconde expérience à Soleil est de confirmer les résultats obtenus pour Soleil 1 dans l'air, mais cette fois-ci l'atmosphère est parfaitement contrôlée grâce à la chambre d'ablation et à la chambre de mélange de gaz (Figure 73). On enregistre alors les courbes de diffusion obtenues en sondant la plume plasma générée par irradiation laser ($0,85 \text{ GW/cm}^2$) des trois substrats. Après exploitation des courbes de diffusion, on obtient l'ensemble des résultats regroupés dans le Tableau 24.

Cible	R_g (nm)	PDI	R (nm)
Aluminium	4.8	5	2.6
Titane	5.6	3.2	4
Argent	7	2.8	5.3

Tableau 24 : Ensemble des résultats obtenus par exploitations des courbes de diffusion sur les trois substrats

Les plus petites particules sont obtenues ici pour les cibles d'aluminium alors que les plus grosses sont obtenues pour les cibles d'argent. La distribution en tailles des particules d'argent est moins dispersée que celle des deux autres substrats. Par contre, on voit bien que la taille des particules est largement inférieure à la dizaine de nanomètres et même 5 nm pour le titane et l'aluminium.

III - 3 - Etude en fonction du taux d'oxygène

Pour une atmosphère constituée par de l'argon, aucun signal n'a été détecté en plus de la diffusion de ce gaz.

Pour une atmosphère seulement constituée par du diazote un signal très faible a été obtenu mais en-dessous de la limite de détection permise par le détecteur. Aussi, pour des raisons de temps il a été décidé de se focaliser sur l'atmosphère la plus réactive, en l'occurrence les mélanges diazote – dioxygène qui sont les plus proches de l'air.

Le débit des gaz injectés dans la chambre est contrôlé à l'aide de débitmètres, calibré pour les différents gaz à l'aide d'un débitmètre à bulle de savon. Ce système permet d'adapter

la consigne de débit au type de gaz. Les mélanges utilisés ont été fait à partir de bouteilles de gaz sous pression ultra pur (O_2 , N_2 et Ar). L'argon seul ou les mélanges Ar- N_2 ne conduisent pas à détecter un signal sous irradiation par contre les mélanges O_2 - N_2 permettent de suivre la formation de nanoparticules dont les caractéristiques évoluent avec le pourcentage en volume de dioxygène (O_2) compris entre 0,5 % et 20 %.

La Figure 75 suit l'évolution du rayon moyen des particules R en fonction du taux d'oxygène présent dans l'atmosphère ambiant.

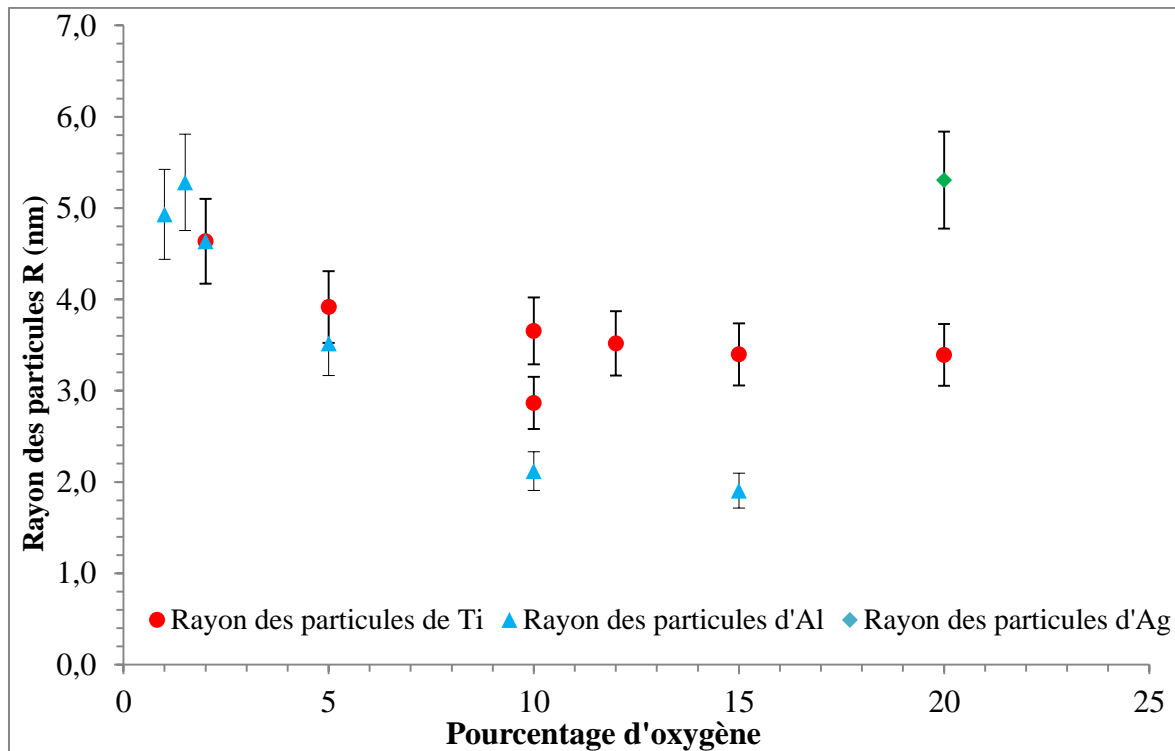


Figure 75 : Evolution des rayons des nanoparticules formées par irradiation laser à 0,85 GW/cm^2 de cibles en aluminium, argent et titane en fonction du taux d'oxygène présent dans l'environnement

Dans le cas de l'aluminium et du titane, et de ces mélanges $N_2 - O_2$, la taille de nanoparticules diminue lorsque le taux d'oxygène augmente. Quant à l'argent il n'a été testé qu'avec 20 % d'oxygène car ses oxydes sont très peu stables. On note tout de même que pour le plus petit taux de dioxygène de l'atmosphère réactive, 0,5%, on obtient des tailles de particules pour le titane et l'aluminium de l'ordre de 5 nm mais aussi assez proche de la taille des nanoparticules d'argent à 20 % d' O_2 .

Si pour le titane et l'aluminium les tailles sont assez proches pour des petites quantités d'oxygène, elles deviennent très différentes lorsque ce taux dépasse 10 % d'oxygène, à savoir 2 nm pour les particules d'aluminium et 3 nm pour les particules de titane.

Enfin à 20 % d'oxygène, soit le taux de dioxygène de l'air, le rayon des particules d'aluminium est de 2,6 nm alors que celui des particules de titane est de 4 nm. On note d'ailleurs que pour ce dernier, le titane, la taille des particules n'évolue plus au-delà de 10% d'oxygène. L'aluminium semble donc être le métal le plus sensible à la présence d'oxygène, puis ensuite c'est le titane. Comme la majorité des métaux forment des oxydes en présence de dioxygène, et qu'on a déjà identifié de tels composés dans de tels nanoparticules, il semble alors raisonnable de relier cette singularité de la taille des nanoparticules à la stabilité des oxydes qui la constituent en fonction de trois classes de substrats, représentés par l'aluminium, le titane et l'argent.

Par ailleurs, la Figure 76 montre l'évolution de l'indice de Porod p des nanoparticules formées sur les cibles d'aluminium en fonction du taux d'oxygène. On observe alors une très grande variation de ce paramètre. L'indice de Porod, « p » dans le cas des nanoparticules obtenues sur les cibles d'aluminium passe d'une valeur de 4 pour 0,5% d'oxygène (particules sphériques) à une valeur de 3 pour 10 % d'oxygène (surface rugueuse), et atteint enfin une valeur de 2,5 pour 20% d'oxygène (chaîne de particules). Dans le cas des cibles en titane, l'indice de Porod, « p » des nanoparticules demeurent toujours égal à 4, tout comme celui des nanoparticules formées à partir des cibles en argent.

L'aluminium se distingue donc encore du titane, matériau modèle. Une explication possible à ces différences résulte de l'affinité de ces métaux avec l'oxygène. En effet l'aluminium est très réducteur et va donc former un oxyde particulièrement réfractaire, l'alumine de formule brute Al_2O_3 . En revanche, le titane conduit à un oxyde stable, TiO_2 et l'argent à un oxyde à peine stable à la température ambiante, Ag_2O (Tableau 25). C'est cet aspect thermodynamique que nous proposons de développer maintenant.

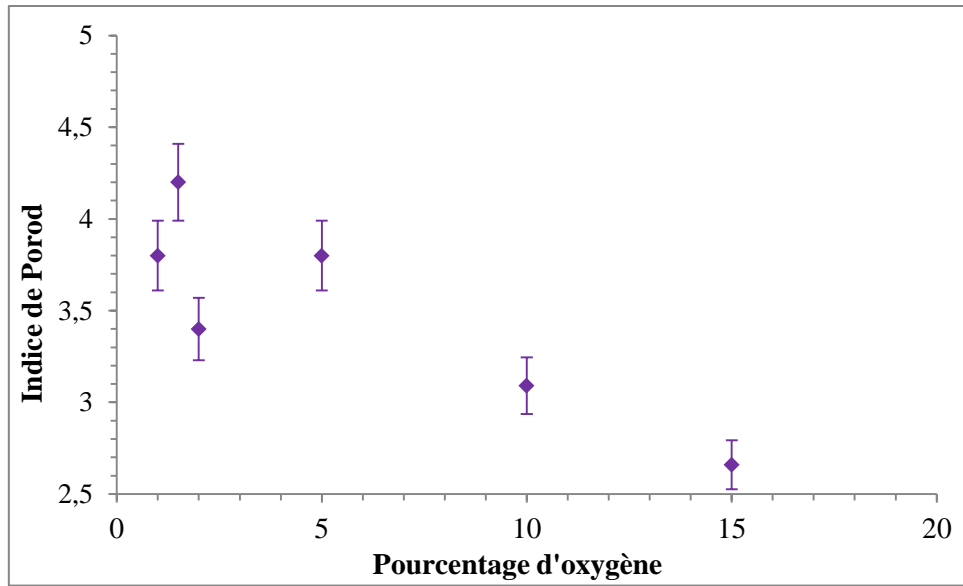
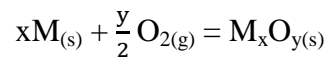


Figure 76 : Evolution de l'indice de Porod p des nanoparticules formées sur des cibles d'aluminium en fonction du pourcentage d'oxygène présent dans l'atmosphère

III - 4 - Aspect thermodynamique de la formation des nanoparticules

Les métaux forment des oxydes du type M_xO_y dont la stabilité et la chaleur dégagée (ou absorbée) au cours de leur formation peuvent être estimées à l'aide des grandeurs thermodynamiques. La variation d'enthalpie libres standard de formation $\Delta_f G^0(M_xO_y)$ renseigne sur la stabilité des oxydes, et la variation d'enthalpie, $\Delta_f H^0(M_xO_y)$ sur les échanges de chaleur.

La réaction de formation des oxydes M_xO_y se traduit en quantité de matière par l'équation-bilan :



Les oxydes M_xO_y les plus stables formés à partir de l'aluminium Al, du titane Ti, du fer Fe et de l'argent Ag, sont respectivement, $Al_2O_{3(s)}$, $Fe_2O_{3(s)}$ ou $Fe_3O_{4(s)}$, $TiO_{2(s)}$, et $Ag_2O_{(s)}$.

On a regroupé dans le Tableau 25 les valeurs des grandeurs thermodynamiques $\Delta_f H^0$, et S_f^0 pour ces oxydes mais aussi pour certains sous-oxydes assez stables et pour les nitrures les plus stables. Ces grandeurs thermodynamiques sont données ici à température ambiante.

Elles sont donc valables pour les particules finales formées par irradiation laser de cibles métalliques. Or, on sait que des recombinaisons ont lieu dans le plasma au cours de son refroidissement, telle que la formation de molécule. Dans le cas de l'aluminium, la molécule AlO se forme dans le plasma à des températures de l'ordre de 4000 à 5000 K (Bai, 2014). Néanmoins, les données thermodynamiques à température ambiante permettent de prédire la formation de l'oxyde favorisée thermodynamiquement.

Grandeurs thermodynamiques Métal	Oxyde M_xO_y	Forme cristalline	$\Delta_f H^0$ (kJ/mol)	$\Delta_f G^0$ (kJ/mol)	S_f^0 (J/K/mol)
Al _(s)	Al ₂ O _{3(s)}	Alumine (corindon)	-1675,7	-1582,3	50,9
	Al ₂ O _(g)		-130,0	-159,0	259,4
	AlO _(g)	Monoxyde d'aluminium	91,2	65,3	218,4
	AlN	Nitrure d'aluminium	-318	-287	20,2
Ti _(s)	TiO _{2(s)}	Rutile	-944	-889	50,6
	TiO _(s)	Monoxyde de titane	-519,7	-495,0	50,0
Ag _(s)	Ag ₂ O _(s)		-31,1	-11,2	121,3
Fe _(s)	Fe ₂ O _{3(s)}	Hématite	-824,2	-742,2	87,4
	Fe ₃ O _{4(s)}	Magnétite	-1118,4	-1015,4	146,4

Tableau 25 : Données thermodynamiques de quelques composés de Ag, Al et Ti.

D'après le Tableau 25, l'aluminium présente la forme d'oxyde qui présente une valeur $\Delta_f G^0$ la plus faible donc une forme largement plus stable que tous les autres oxydes. Il s'agit de l'alumine Al₂O_{3(s)}. Puis vient ensuite dans l'ordre, le dioxyde de titane TiO_{2(s)} sous sa forme rutile, la magnétite Fe₃O_{4(s)} et puis l'oxyde d'argent Ag₂O_(s), très peu stable. Cet oxyde présente une variation d'enthalpie libre standard de formation de seulement -11 kJ/mol, c'est-à-dire qu'il se décompose si on l'échauffe à peine (à moins de 30°C).

L'aluminium possède la taille de nanoparticules la plus petite à 2,6 nm. Celles du titane ont des rayons de 4 nm puis celles de l'argent de 6 à 7 nm. Il semble alors que l'oxydation modifie la taille des nanoparticules en modifiant leur mécanisme de croissance. On a vu que le modèle de condensation suggère une croissance à la suite d'agglomération de petites particules, c'est-à-dire la formation d'un germe de condensation pour former un nucleus (Girault, 2012). Cette simulation a permis d'expliquer l'évolution de la taille des particules avec la variation de l'irradiance laser.

Les nanoparticules formées sur les cibles en aluminium possèdent des tailles plus petites que celles formées à partir des cibles de titane dans les mêmes conditions opératoires, c'est-à-dire pour une même valeur de l'irradiance laser et du taux d'oxygène.

Prendre en compte la présence d'oxygène demande donc de faire intervenir les potentiels d'ionisation et les affinités de chacun des éléments. Les simulations hydrodynamiques classiques ne tiennent pas compte de l'aspect chimique (Lescoute, 2008). Aussi, lorsqu'on augmente le taux d'oxygène dans le mélange réactionnel gazeux diazote – dioxygène on ne peut pas avec un tel modèle déterminer une évolution de taille des nanoparticules.

Une modélisation de type Dynamique Moléculaire peut permettre de prendre en considération de tels mécanismes physico-chimiques qui sont suffisamment importants pour faire diverger le comportement de métaux qui dans l'air semblait avoir un comportement identique (Itina, 2009).

Or, les mesures effectués par SAXS montrent que pour le titane et l'aluminium, la présence d'oxygène modifie en plus de la taille des nanoparticules, l'état de surface des particules. Dans le cas du titane, la surface des nanoparticules demeurent lisses lorsque le pourcentage d'oxygène augmente. L'indice de Porod p ne varie pas beaucoup et reste proche de 4. En revanche dans le cas de l'aluminium, l'indice de Porod p , diminue fortement lorsque le taux d'oxygène augmente passant de 4 à environ 2,5 (Figure 76).

Ainsi, lorsque les agrégats se forment on peut supposer qu'ils proviennent de la condensation des atomes métalliques présents dans le plasma du fait de son expansion très rapide (Cirisan, 2011; Girault, 2012). Néanmoins, des mesures réalisées dans la plume à l'aide de diagnostics optiques du plasma, en particulier à l'aide de cartographie d'espèces

issues de l'atmosphère environnant (Bai, 2014), montrent que ces dernières peuvent pénétrer le plasma laser et donc interférer avec la formation des gouttellettes de liquide, résultant de la condensation des vapeurs métalliques au cours de l'expansion du plasma. Leur aggrégation devrait alors conduire aux nanoagrégats détectables in-situ par S.A.X.S. Seulement la présence de ces espèces issues du gaz environnant conduit à des processus supplémentaires, en l'occurrence des processus chimiques comme la dissolution de ces espèces. Par suite d'une certaine quantité dissoute, cela entraîne la formation d'oxydes stables pour l'aluminium et le titane mais pas suffisamment pour l'argent.

Dans le cas de l'aluminium, on note d'après les valeurs indiquée dans le Tableau 25 que l'énergie de formation de $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ est vraiment très élevée comparée aux autres métaux. Par conséquent, la formation de cet oxyde est très favorisée c'est-à-dire qu'il se forme avec très peu d'oxygène, beaucoup moins que le titane et surtout encore moins que pour l'argent. L'argent, lui, nécessite presque un taux égal à celui du dioxygène de l'air pour vraiment former l'oxyde, Ag_2O et ceci à la température ambiante. Néanmoins pour l'aluminium et le titane, la différence de pression pour former l'oxyde est très inférieure à celle imposée au cours de cette expérience à Soleil. Aussi, il est normal qu'avec un taux d'oxygène de 0,5%, le comportement soit identique. En revanche, il aurait du rester le même lorsque le taux d'oxygène augmente.

On peut alors penser que d'autres phénomènes interviennent. La variation d'enthalpie de formation d' $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ indique que sa formation s'accompagne d'un dégagement de chaleur beaucoup plus intense que dans le cas de la formation du rutile, $\text{TiO}_{2(s)}$. Un tel dégagement de chaleur peut être à l'origine de la perturbation croissante des interfaces nanoparticules-atmosphère au cours de leur formation. Ceci peut expliquer alors que l'indice de Porod, « p », diminue passant de 4 pour 0,5% en dioxygène à 2,5 pour 20%.

De plus, on peut se demander si des processus purement chimiques comme ceux rencontrés au cours des combustions qui voient des gros agrégats se former par suite de l'incorporation de plus petites molécules (comme dans le cas d'une polymérisation) n'interviennent pas ici (Mitchell, 2009). Il peut s'ajouter un phénomène de condensation à de tels mécanismes. Seules des simulations peuvent indiquées dans l'immédiat si tel est le cas.

De l'imagerie S.A.X.S. à l'aide d'un faisceau X-FEL pourrait aussi permettre de cartographier avec une résolution spatio-temporelle plus en adéquation avec les échelles

spatio-temporelles des plasmas laser : de la nanoseconde à la microseconde pour la formation des nanoparticules et à l'échelle de la dizaine de micromètres pour réaliser une véritable cartographie de la plume.

III - 5 - Bilan des analyses « in-situ » avec contrôle de l'atmosphère

Cette seconde expérience en S.A.X.S. sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL, permet de distinguer trois groupes de métaux lors de l'irradiation d'une cible métallique avec un faisceau laser déclenché.

III - 5 - 1. Cas des métaux formant des oxydes peu stables

Dans le cas de l'argent et des métaux dont les oxydes sont très peu stables, la taille des nanoparticules va être régulée par des considérations purement hydrodynamiques dans le plasma au cours de son expansion. La taille de ces nanoparticules peut croître en fonction des conditions physiques imposées par la source laser. Les phénomènes chimiques, c'est-à-dire la réactivité avec le milieu peut alors être négligée. Ce sera le cas des métaux assez nobles comme l'argent, à la limite du cuivre, et de l'or en particulier, du platine ...et du mercure voire du vanadium pour une autre raisons car ses oxydes peuvent se volatiliser assez facilement.

III - 5 - 2. Cas des métaux de transition

Dans le cas des métaux de transition comme le titane, les oxydes formés sont stables. Les précurseurs métalliques, soient les nuclei présents dans le plasma en expansion, vont s'enrichir très vite en oxygène pour se saturer suffisamment vite en perturbant les équilibres physico-chimiques qui provoqueront alors une solidification plus rapide du fait du caractère plus réfractaire des oxydes par rapport aux métaux. Par conséquent, la croissance des nanoparticules est bloquée partiellement donc leur taille également. On obtiendra alors des nano-agrégats plus petits. De plus, la présence d'oxygène en quantité plus ou moins grande va

modifier aussi la rapidité avec laquelle s'effectuent ces insertions dans ces nuclei. On observe alors une légère diminution de la taille des nanoparticules formées sur les cibles en titane lorsque le taux d'oxygène augmente.

Tous les métaux dont les oxydes possèdent des valeurs de la variation d'enthalpies libres standards, $\Delta_f G^0$, intermédiaires et donc comparables aux valeurs de formation des oxydes de titane auront un comportement similaire à ce métal. C'est donc le cas du fer avec la magnétite, $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ et l'hématite, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ et aussi la wuestite, $\text{FeO}_{(s)}$. En effet, ce dernier métal possède des propriétés physiques singulières notamment le magnétisme intense que ce soit le métal, Fe et beaucoup de ses oxydes. On peut aussi penser aux métaux de transition courants tels que le nickel, le cobalt et aussi le zinc et aussi des métaux comme l'étain et le plomb.

III - 5 - 3. Cas des métaux formant des oxydes très stables

Dans le cas des métaux comme l'aluminium dont la formation de l'oxyde est extrêmement énergétique, le processus de croissance des gouttes va être extrêmement sensible à la présence d'oxygène dans le plasma. Ceci s'accompagne d'une diminution rapide de la taille des nanoparticules formées en présence d'oxygène et aussi d'une modification de l'état de surface des particules lorsque le taux d'oxygène augmente. Cela concerne les éléments au caractère métallique très fort. Ce sont donc les métaux du bloc s de la classification périodique, comme le lithium, le sodium, le magnésium et peut être certains métaux de transitions comme le chrome.

On peut se demander comment se comporterait un alliage constitué par des métaux différents comme l'alliage du titane le plus utilisé, TA6V4, contenant en plus du métal de base, le titane, de l'aluminium et du vanadium dont on sait que son oxyde, le pentoxyde de vanadium, V_2O_5 , fond à basse température à 670°C entraînant la formation d'éponge. C'est le phénomène de corrosion catastrophique (Goodenough, 1973).

Conclusion générale et perspectives

Le traitement de surface métallique par ablation laser nanoseconde dans l'air s'accompagne de la formation d'une plume plasma, et par suite de la formation de nanoparticules. Ces dernières sont les conséquences de l'interaction laser – cible, et par suite de la formation et de l'expansion de la plume plasma dans l'air. Pour comprendre les mécanismes de formation des nanoparticules, il est indispensable de connaître l'ensemble des phénomènes qui précèdent leur formation.

Les nanoparticules résultent de la condensation de la plume dans l'air, il est important d'obtenir des données sur les phénomènes précédents leur formation. Dans ce travail, nous avons décidé d'associer la caractérisation de la plume plasma à celle des nanoparticules induites.

Après l'interaction laser-matière, se forme un plasma très lumineux en expansion dans l'air. L'imagerie permet de suivre son évolution spatiale. Si on l'étude par spectrométrie, au début ce plasma est opaque et émet un spectre continu. Puis lors de son expansion et de son refroidissement, on observe des raies caractéristiques des espèces présentes : des ions et des atomes neutres. Du fait de la forte densité électronique, ces raies sont très larges. Au cours du temps, le plasma se refroidit et on assiste à des recombinaisons et par suite à la formation de molécules.

Pour comprendre et modéliser la formation des nanoparticules, il est nécessaire de connaître l'expansion du plasma dans l'air, et de simuler l'évolution de ses caractéristiques au cours du temps. Dans ce but, il est important de caractériser expérimentalement la phase de refroidissement du plasma. Dans la première partie de ce travail, nous avons mis au point des expériences de spectrométrie et d'imagerie du plasma. Une chaîne d'analyse et de traitement spectrométrique a été réalisée à partir d'un monochromateur de type Czerny-Turner. L'analyse spectrométrique a été validée dans le cadre d'une étude de l'évolution du plasma généré à l'aide du laser Brilliant. A partir de l'analyse de l'élargissement Stark et du rapport des intensités des raies, nous avons étudié l'évolution temporelle de la densité électronique et de la température du plasma. En se plaçant dans la gamme temporelle de 2 à 4 μ s, l'état thermodynamique local est validé : toutes les espèces du plasma sont à la même température. On observe une décroissance exponentielle de ces deux paramètres du plasma au cours du

temps. Cette même décroissance est observée pour différentes irradiances lasers. Qualitativement, des similitudes sont observées. Néanmoins, les valeurs de densité électronique et de température diffèrent avec l'irradiance. Les résultats de cette étude sont en accord avec les données bibliographiques de la communauté scientifique.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à la caractérisation de l'évolution de la plume sur une période allant de 0 à 4 μ s. A ces instants le plasma est très lumineux et peut être caractérisé dans sa globalité par imagerie. Dans une première période, on observe un rayonnement continu du à l'expansion d'un plasma opaque. Dans ce cas, les images présentent une structure hémisphérique caractéristique de l'expansion du plasma dans l'air. Ensuite, l'étude spectrométrique permet de distinguer la formation de raies d'émission, caractéristiques des éléments présents dans la plume. Afin d'avoir une vision de la localisation de ces éléments, une expérience d'imagerie spectrale a été mise en place en plaçant devant la caméra des filtres caractéristiques d'un état neutre ou ionisé de la vapeur. Cependant, il est indispensable de corréler ces observations avec la spectrométrie, afin d'interpréter les images.

Dans le cas du laser Brilliant, la taille de la plume est importante et sa durée de vie est de l'ordre de la dizaine de microseconde. Au début, on observe un plasma hémisphérique de matière ablatée, entourée d'une couche d'atomes provenant de la dissociation de l'air ambiant. Une telle structure est caractéristique du régime d'onde de détonation (LSD). Après 500 ns, on observe une concentration de matière localisée proche de la surface de la cible et qui stagne à cette position. La condensation de cette matière retenue proche de la surface lors de l'expansion de la plume pourrait être à l'origine du dépôt de particules observé en surface après traitement. La vitesse d'expansion de la plume dans l'air étant supersonique, on peut penser que la formation des nanoparticules se trouve très loin de la surface, ce qui explique la difficulté de les recueillir.

Dans le cas du laser LUCE, on observe au contraire une organisation concentrique avec le titane neutre entouré de titane ionisé. Une telle structure est caractéristique du régime d'onde combustion (LSC) correspondant à une vitesse d'expansion moins rapide. La dispersion de la matière dans l'air, le refroidissement, puis la condensation s'effectue plus proche de la zone d'interaction entraînant un dépôt de ces particules proche de la zone de traitement laser.

Le premier objectif de la thèse était de mettre au point les expériences de spectroscopie et d'imagerie. Pour ce faire, nous avons utilisé le laser Brilliant dont le faisceau laser est reproductible, et qui donne une plume de grandes dimensions et très lumineuse. Du fait de la répétitivité de ce laser (10 Hz), il est utilisé couramment dans le cas de diagnostics LIBS. Ce laser nous permet alors de valider la démarche expérimentale, puisque nos résultats peuvent être corrélés à la bibliographie. Néanmoins, la thèse est centrée sur l'étude de la formation des nanoparticules. Or avec le laser Brilliant, il est difficile de recueillir des particules induites par une plume qui s'étend à des vitesses supersoniques. Si il y a formation de nanoparticules, ces dernières sont éjectées très loin de la surface. Les seules nanoparticules que nous avons pu observer sont des particules redéposées sur la surface.

Au contraire, le laser LUCE, usuellement utilisé dans le cadre du marquage, a une répétitivité beaucoup plus importante. En utilisant ce laser, la collecte de particules est possible proche de la surface traitée. C'est pourquoi ce laser a été utilisé dans la seconde partie consacrée à la caractérisation des nanoparticules. L'analyse par imagerie nous a montré une structure du plasma différente de celle obtenue avec le laser Brilliant. Pour compléter ces observations et corroborer ces résultats, il sera nécessaire de réaliser une étude spectrométrique du plasma induit par ce laser. Une future modélisation de la formation des nanoparticules nécessiterait l'obtention de données physiques de l'évolution du plasma (température et densité électronique), conditions initiales au processus de condensation des nanoparticules.

Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des particules formées à l'aide du laser LUCE. Dans des études antérieures, afin d'analyser ces particules, ces dernières étaient recueillies sur une plaque témoin. L'objectif de ce travail est d'analyser les particules le plus proche possible de leur milieu de formation, c'est-à-dire la plume en expansion dans l'air. Il a donc été décidé de sonder la plume plasma par diffusion des rayons X aux petits angles (S.A.X.S.) par analogie avec les flammes de combustion. La faisabilité d'une telle expérience a été démontrée par l'obtention de résultats préliminaires. En effet, deux types de particules ont été observés : des petites particules de l'ordre de 10 nm, et des plus grosses qui semblent être des agglomérats des premières. Ces tendances ont été observées pour différents métaux : l'aluminium, le fer et le titane. Les résultats obtenus par S.A.X.S. nous donnent des informations sur la géométrie des nanoparticules, via la

détermination de leurs tailles et de leurs morphologies. Or, on connaît la réactivité de l'atmosphère dans les phénomènes étudiés. Ainsi, des analyses ex-situ de dépôts de particules ont été mises en œuvre afin de connaître les phases en présence. Même si les tendances dimensionnelles et morphologiques semblent se confirmer, les analyses de phases montrent alors des différences entre les différents substrats. On observe uniquement la formation de particules d'oxydes pour le titane et le fer. Pour l'aluminium, la composition des particules est plus complexe : on obtient un mélange de métal, de nitrure et d'oxynitrure. Il apparaît alors nécessaire d'étudier les problèmes de réactivité avec le milieu ambiant.

Afin d'étudier le rôle de l'atmosphère réactive dans la formation des nanoparticules, il faut s'affranchir du problème des catégories de particules, en considérant que les plus grosses sont une agglomération des petites. Afin de s'assurer de la gamme de particules à détecter par S.A.X.S., il faut déterminer la taille de ces particules en évitant leur agglomération. Il a ainsi été décidé de mettre au point une expérience de caractérisations granulométriques en vol des particules formées dans la plume. Le principe consiste à générer des particules dans une enceinte fermée, parcourue par un flux d'air propre qui guide les particules jusqu'au granulomètre EEPs. Cette expérience a été réalisée avec deux sources industrielles kHz qui permettent de fabriquer des quantités significatives de particules. L'utilisation de deux sources permet de faire varier les paramètres opératoires (longueur d'onde et irradiance laser). Les résultats montrent la fabrication de particules nanométriques. La distribution en taille des particules semble ne pas être influencée par les paramètres de traitement laser. On obtient dans tous les cas des particules de dimensions inférieures à 5 nm.

Les résultats obtenus par granulométrie ont permis de centrer nos études sur des gammes de taille de particules proches de 5 nm. Conviction faite, nous avons étudié l'influence des conditions atmosphériques sur la formation des particules pour différents matériaux. Différents pourcentages d'oxygène ont été étudiés pour des substrats ayant des comportements différents vis-à-vis de l'oxygène. Dans le cas d'un matériau peu réactif comme l'argent, la taille des particules est régulée par des aspects hydrodynamiques dans le plasma au cours de son expansion. Dans le cas des métaux de transition comme le titane, les particules formées sont plus petites de par leur affinité avec l'oxygène. Les nuclei présents dans le plasma en expansion, vont s'enrichir très vite en oxygène pour se saturer rapidement en perturbant les équilibres physico-chimiques provoquant une solidification rapide, bloquant la croissance des particules. On observe une légère diminution de la taille des nanoparticules formées lorsque le taux d'oxygène augmente.

Dans le cas des métaux comme l'aluminium dont la formation de l'oxyde est extrêmement énergétique, le processus de croissance des particules va être extrêmement sensible à la présence d'oxygène dans le plasma. Ceci s'accompagne d'une diminution rapide de la taille des nanoparticules formées en présence d'oxygène et aussi d'une modification de l'état de surface des particules lorsque le taux d'oxygène augmente. En conséquence, les mécanismes de formation des nanoparticules sont régis à la fois par des processus hydrodynamiques et à la fois par la réactivité avec le milieu ambiant. Ainsi, la modélisation de la formation de nanoparticules dans la plume en expansion doit tenir compte de ces deux éléments.

Ainsi dans ce travail, nous avons obtenu un certain nombre de résultats expérimentaux nécessaires à la compréhension de la formation des nanoparticules. Cependant, la maîtrise du processus est loin d'être aboutie.

Le fil conducteur des travaux de cette thèse repose sur la formation de nanoparticules par traitement laser de cibles en titane dans l'air ambiant à l'aide d'une source industrielle, le laser LUCE à haute cadence de tir. Pour comprendre un tel processus, il faut suivre l'ensemble des phénomènes mis en jeu : de la formation du plasma, en passant par son expansion dans l'air, à la formation des nanoparticules.

L'étude de la formation et de l'expansion du plasma dans l'atmosphère s'est faite par la mise en place d'expérience de spectroscopie d'émission et d'imagerie spectrale. La spectrométrie permet une analyse locale de la plume plasma avec la détermination de ses paramètres physiques, telles que sa température et sa densité électronique. Compte-tenu des conditions thermodynamiques des plasmas lasers (ETL), le calcul des paramètres physiques du plasma a été réalisé pour des gammes temporelles courtes, comprises entre 5 et 10 μ s après l'impulsion laser. Or, on sait que les nanoparticules se forment bien plus tard dans le temps, après plusieurs dizaines de microsecondes, une fois le plasma refroidit. Ainsi, il faudrait caractériser physiquement le plasma à des temps beaucoup plus longs. L'analyse des raies d'émission du titane neutre et du titane ionisé ne permet pas de sonder le plasma à des temps aussi longs. Il faut alors envisager d'utiliser d'autres espèces comme les molécules par exemple TiO , (par analogie avec l'aluminium et la formation de la molécule AlO) afin de calculer des températures moléculaires sur plusieurs dizaines de microsecondes.

Par ailleurs, explorer l'évolution du plasma dans l'air pour des temps plus longs équivaut à s'intéresser aux phénomènes intermédiaires entre la formation du plasma et la formation des nanoparticules. Dans cette thèse, nous avons vu que la caractérisation du plasma et des nanoparticules est possible expérimentalement. Cependant, compte-tenu des petites dimensions du système et du fait de l'expansion de la plume, on ne peut pas observer expérimentalement la condensation du gaz dans l'air et l'agrégation des atomes qui conduit à la formation de particules de tailles nanométriques. De tels phénomènes ne peuvent être étudiés que par la voie de la modélisation. En perspective, il est nécessaire de coupler nos résultats expérimentaux à la modélisation des phénomènes physiques.

De plus, pour comprendre les étapes permettant le passage du plasma à des particules condensées, il faut également connaître le rôle de l'air environnant sur tout le processus. La réactivité chimique entre le plasma qui se détend dans l'air et son environnement joue un rôle clé dans le phénomène de formation des nanoparticules. Dans ces travaux, l'influence de la composition du gaz environnant a été étudiée seulement sur la formation des nanoparticules dans le cadre des analyses « in-situ » par S.A.X.S.. Il faudrait aussi connaître son effet sur l'évolution du plasma au cours du temps. En d'autres termes, que se passe-t-il pour le plasma dans différentes atmosphères ? Pour répondre en partie à cette question, il faudrait, comme pour le S.A.X.S., réaliser des mesures de spectrométrie et d'imagerie spectrales dans différents mélanges de gaz. De plus, la caractérisation expérimentale du plasma et des particules induites dans les mêmes conditions permettrait de relier ces phénomènes. Il est donc nécessaire d'effectuer toutes les caractérisations dans les mêmes conditions. Pour s'assurer de la similitude des conditions expérimentales, il faudrait mettre en œuvre toutes les analyses simultanément. Par exemple, il faudrait mettre au point un dispositif expérimental permettant à la fois de caractériser le plasma par spectrométrie et imagerie, de caractériser les particules « in-situ » par des analyses granulométriques (EEPS) ou par S.A.X.S. et de caractériser les particules « ex-situ » par la récupération de dépôts sur des medias adaptés.

Ainsi, l'influence de la réactivité des gaz constitutifs de l'air, tels que l'oxygène et l'azote, a été étudiée dans ces travaux. Cependant, on sait qu'il y a une compétition entre ces deux gaz au niveau de leur réactivité avec la cible. Pour mieux apprécier leur influence respective, il faudrait simplifier les expériences en utilisant qu'un seul gaz réactif à la fois. Pour observer l'influence du gaz et de leur taux dans le gaz environnant, l'utilisation de mélanges de gaz du type argon-oxygène et argon-azote pourrait être utilisée. L'argon a l'avantage d'être à la fois un gaz inerte et plasmagène.

Outre le rôle du gaz environnant sur la formation du plasma et par suite des particules, il faudrait également étudier l'influence des paramètres lasers sur la formation des nanoparticules. Dans cette thèse, on utilise deux sources lasers dont les cadences de tir sont complètement différents : elles diffèrent de trois ordres de grandeur. Chaque source laser a été utilisée pour caractériser le phénomène qui l'amplifie. Mais nous avons observé lors de l'étude par imagerie, que le régime d'expansion du plasma n'est pas le même pour les deux lasers. Le laser Brilliant par sa puissance et sa robustesse permet de donner des tendances sur l'expansion du plasma dans son environnement. En revanche, il ne permet pas la collecte « ex-situ » de particules. Ainsi, pour réaliser une étude en fonction des caractéristiques des sources lasers, l'utilisation d'une source laser intermédiaire s'impose, dont la cadence de tir serait comprise entre celles des sources utilisées dans cette thèse.

Enfin, toutes les techniques d'analyse « in-situ » des particules induites par traitement laser de surface métallique présentent un problème de dimensions temporelles. Par exemple, les analyses par S.A.X.S. donnent des informations sur une seconde, voire sur quelques millisecondes. Dans le cas des expériences EEPs, les échelles de temps sont de l'ordre de 0,1 seconde. Ainsi, les échelles de temps de la caractérisation du plasma et de l'analyse des nanoparticules n'est donc pas la même. Il faudrait pouvoir explorer la formation des particules dans le plasma avec les mêmes échelles de temps que la caractérisation du plasma. L'utilisation d'un dispositif laser à électrons libres (X-FEL) peut être envisagée dans le cas de la formation de particules induites par traitement laser.

Bibliographie

- Aguilera. (1998). Plasma shelding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis. *Applied Surface Science*, 127-129(309).
- Amoruso. (1999). Characterisation of laser-ablation plasmas. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular anbd Optical Physics*, 32(R131).
- Aragon. (2008). Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy : A review of experiments and methods. *Spectrochimica Acta Part B*, 63, 893-916.
- Bai. (2014). Laser-induced plasma as a function of the laser parameters and the ambient gas. *Mémoire de thèse*. Université Claude Bernard Lyon 1.
- Bai_b. (2014). Experimental determination of the temperature range of AlO molecular emission in laser-induced aluminium plasma in air. *Spectrochimica Acta Part B*, 99, 193-200.
- Barilleau. (2012). Etude de l'hydrodynamique et de l'émission d'un plasma créé par laser à faible fluence. *Rapport de stage de Master 2, Sciences de la fusion*. Université de Bordeaux 1.
- Barthélemy. (2005). Characterization of the expansion of an aluminium laser-induced plasma in ambient air by fast photography. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 33, 476-477.
- Bäuerle, D. (2000). *Laser Processing and Chemistry*. Berlin: Springer-Verlag.
- Beaucage. (1995). Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering. *Journal Applied of Crystallography*, 28, 717-728.
- Bourquard. (2013). Ablation laser femtoseconde assistée d'une mise en frome temporelle pour le dépôt de couches minces et la synthèse de nanoparticules. *Mémoire de thèse*. Université Jean Monnet Saint-Etienne.
- Capitelli. (2004). Laser-induced plasma expansion : theoretical and experimental aspects. *Spectrochimica Acta Part B*, 59, 271-289.
- Carvou. (2013). Small angle x-ray scattering and electron microscopy of nanoparticles formed in an electrical arc. *AIP Advances*, 3(032139).

- Cirisan. (2010). Dynamique d'expansion de la plume-plasma formée lors d'un impact laser Nd:YAG nanoseconde sur une surface métallique en milieu atmosphérique : caractérisation expérimentale et simulation numérique. *Mémoire de thèse*. Université de Bourgogne.
- Cirisan. (2011). Laser plasma plume structure and dynamics in the ambient air : The early stage of expansion. *Journal of Applied Physics*, 109 (10)(103301).
- Cirisan_a. (2011). Observation of plasma shielding by measuring transmitted and reflected laser pulse temporal profiles. *Journal of Applied Physics*, 109(103301).
- Clair. (2011). Etudes théorique et expérimentale des plasmas produits par laser en vue de leur application à l'analyse chimique des matériaux en environnement complexe. *Mémoire de thèse*. Université d'Aix-Marseille.
- Destremaut, F. (2009). Microfluide et diffusion de rayonnements : des outils pour l'étude cinétique de la polycondensation du silicate. *Mémoire de thèse*. Université de Bordeaux 1.
- Dewalle. (2009). Caractérisations des aérosols émis par interaction laser-matière dans le cadre d'expériences de décapage de peintures par laser. *Mémoire de thèse*. Université Paris Ouest Nanterre La Défense.
- Giacomo, D. (2001). Optical emission spectroscopy and modeling of plasma produced by laser ablation of titanium oxides. *Spectrochimica Acta Part B*, 56, 753-776.
- Giacomo, D. (2003). Experimental characterization of metallic titanium-laser induced plasma by time and space resolved optical emission spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 58 (1), 71-83.
- Giacomo, D. (2008). Spatial distribution of hydrogen and other emitters in aluminium laser-induced plasma in air and consequences on spatially integrated Laser-Induced Breakdown Spectroscopy measurements. *Spectrochimica Acta Part B*, 63, 980-987.
- Giacomo_b, D. (2001). Spectroscopic investigation of the technique of plasma assisted pulsed laser deposition of titanium dioxide. *Spectrochimica Acta Part B*, 56, 1459-1472.
- Girault. (2012). Modeling nanoparticles formation in the plasma plume induced by nanosecond pulsed. *Applied Surface Science*, 258(23), 9461-9465.

- Giroux. (2009). Etude critique de la densité électronique et des températures (excitation et ionisation) d'un plasma d'aluminium induit par laser. *Mémoire en vue de l'obtention du grade de Maître en Sciences en Physique*. Université de Montréal.
- Goodenough. (1973). *Les oxydes des métaux de transition*. Paris: Gauthier-Villars.
- Griem. (1997). *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge: University Press, Cambridge.
- Han. (2006). Study and evaluation of fretting critical slip conditions by applying the design of experiments method. *WEAR*, 261 (10), 1080-1086.
- Ilavsky. (2009). Irena : tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering. *Journal of Applied Crystallography*, 42, 373-353.
- Illgner. (1998). Material transport during excimer-laser nitriding of iron. *Journal of Applied Physics*, 83(6).
- Ilyin. (2010). Supersonic regimes of plasma expansion during optical breakdown in air. *Applied Physics Letters*, 96(171501).
- Itina. (2009). Molecular dynamics study of the role of material properties on nanoparticles formed by rapid expansion of a heated target. *Applied Surface Science*, 255(10), 5107-5111.
- Kofstad. (1988). *High temperature corrosion*. London: Elsevier.
- Lavisse. (2002). Elaboration, caractérisation physico-chimique et simulation thermo-cinétique de couches d'oxydes de titane sous faisceau laser Nd:YAG impulsif. *Mémoire de thèse*. Ecole Centrale de Lyon.
- Lavisse. (2003). Oxidation of cp titanium assisted by a Nd:YAG pulsed laser : importance of the laser-power density on the rate of oxygen absorbed by the substrate. *Applied Surface Science*, 13 (2), 127-141.
- Lavisse. (2004). A thermo-kinetic study of Ti oxidation assisted by a Nd:YAG pulsed laser. *Materials Science Forum*, 461, 697-704.
- Lavisse. (2008). Insertion of oxygen in titanium substrate during a Nd:YAG pulsed laser treatment in argon-oxygen mixtures. *15th French-Polish Seminar on Reactivity of Solids*, 91-98.

- Lavisse. (2009). Influence of laser-target interaction regime on composition and properties of surface layers grown by laser treatment of Ti plates. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(245303).
- Lavisse. (2012). In-situ small-angle X-ray scattering study of nanoparticles in the plasma plume induced by pulsed laser irradiation of metallic targets. *Applied Physics Letters*, 100(164103).
- Lei, W. (2012). Temporal and spatial characteristics of laser-induced plasma on organic materials and quantitative analysis of the contained inorganic elements. *Mémoire de thèse*. Université Claude Bernard Lyon 1.
- Lescoute. (2008). Experimental observations and modeling of nanoparticle formation in laser-produced expanding plasma. *Physics of plasmas*, 15(063507).
- Lescoute. (2008). Experimental observations and modeling of nanoparticle formation in laser-produced expanding plasma. *Physics of plasma*, 15(063507).
- Lucas, M. d. (2008). Microstructural and tribological study of Nd:YAG laser treated titanium plates. *Tribology International*, 41, 985-991.
- Ma. (2012). Structure et dynamique du plasma induit par laser en propagation dans un gaz ambiant d'argon. *Mémoire de thèse*. Université Claude Bernard Lyon1.
- Mao. (1997). Observation of plasma shielding by measuring transmitted and reflected laser pulse temporal profiles. *Applied Physics A : Material Science and Processing*, 64(1).
- Mao. (2007). Time resolved laser-induced plasma dynamics. *Applied Surface Science*, 253(6317).
- Martinez. (2003). Al₃O₄ and Al₃O₄⁻ Clusters: Structure, Bonding, and Electron Binding Energies. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107 (14), 2589-2595.
- McWhirter. (1965). *Plasma diagnostics techniques*. New York: Academic Press.
- Mitchell. (2008). Evidence for nanoparticles in microwave-generated fireballs observed by synchrotron X-ray scattering. *Physical Review Letters*, 100(065001).
- Mitchell. (2009). Small angle x-ray scattering study of flame soot nanoparticles aggregation and restructuring. *Journal of Applied Physics*, 105(124904).

- Muscat. (2002). First principles calculations of the phase stability of TiO₂. *Physical Review B*, 65(1).
- Nardi. (1998). X-ray scattering as a dense plasma diagnostic. *Physical Review E*, 57(4).
- Nichici. (2001). Introduction in the strategy of materials laser cutting process optimization. *Proceedings of Laserrap 4*, 97-102.
- Ossler. (2009). X-ray scattering studie sof the generation of carbon nanoparticles in flames and their transition from gas phase to condensed phase. *Carbon*, 47, 3498-3507.
- Peakfit. (2003). Peakfit (version 4), Peak separation and analysis software. *User's manual*. SeaSolve Software Inc.
- Pereira. (2004). Laser treatment of a steel surface in ambient air. *Thin Solid Films*, 453-454, 16-21.
- Perez. (2013). *Ligne de lumière SWING*. Récupéré sur Synchrotron Soleil: http://www.synchrotron-soleil.fr/images/File/recherche/ligneslumiere/swing/LectureTutorial_JPerezC.pdf
- Plech. (2013). Ultrafast X-ray scattering on nanoparticle dynamics. *Journal of Physics: Conference series*, 425(092008).
- Ram. (1999). The A3Φr – X3Δr system of TiO : Laboratory and sunspot measurements. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 122, 331-353.
- Root. (1989). *Laser-Induced Plasmas and Applications*. New York: Marcel Dekker.
- Ruiz. (2012). Etude sur la formation de poudre à l'aide de sources lasers déclenchés (SLD) par irradiation de cibles métalliques. *Rapport de stage de Master 2 PLM*. Université de Bourgogne.
- Schaaf. (2002). Laser nitriding of Metals. *Progress in Materials Science*, 47, 1-161.
- Shukla. (2009). Optical emission spectrsscopic studies on laser ablated TiO₂ plasma. *Applied Surface Science*, 255, 8730-8737.

- Shupyk. (2009). Study of surface layers and ejected powder formed by oxidation of titanium substrates with a pulsed Nd:YAG laser beam. *Applied Surface Science*, 255, 5574-5578.
- Soveja. (2007). Modélisation du processus de texturation par faisceau laser : approches expérimentale et numérique. *Mémoire de thèse*. Université de Bourgogne.
- Stasio. (2006). Synchrotron SAXS in situ identification of three different size modes for soot nanoparticles in a diffusion flame. *Carbon*, 44, 1267-1279.
- Tankosic. (2001). Electron-impact Stark broadening parameters for Ti II and Ti II spectral lines. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 77, 277-310.
- Torrent. (2013). Fonctionnalisation de surfaces métalliques par des couches minces d'oxynitrides de titane obtenues par irradiation laser sous atmosphère contrôlée et par PVD. *Mémoire de thèse*. Université de Bourgogne.
- Torrent_bis. (2014). Influence of the composition of titanium oxynitride layers on the fretting behavior of functionalized titanium substrates : PVD films versus surface laser treatments. *Surface and Coatings Technology*, 255, 146-152.
- Velasquez, P. (2008). Thermal effects of continuous laser treatment on Ti-6 AlV titanium alloy-. *Materials Science Forum*, 595, 1033-1038.
- Wang. (1996). Optical spectroscopy of plasma produced by laser ablation of Ti alloy in air. *Journal of Applied Physics*, 80(1783).
- Yalcin. (1999). Influence of ambient conditions on the laser-air spark. *Applied Physics B*, 68, 121-130.
- Zel'dovich. (2002). *Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena*. Mineola, New York: Dover Publications, INC.